

Über Strukturuntersuchungen an valenzgemischten
Pentaiodoplatinaten(II,IV) und Hexaiodoplatinaten(IV)
sowie über die Synthese von Chalkogenidhalogeniden
der Platinmetalle unter hydrothermalen Bedingungen

von
Kurt Wittmann
aus
Amberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546211_0097

Über Strukturuntersuchungen an valenzgemischten
Pentaiodoplatinaten(II,IV) und Hexaiodoplatinaten(IV)
sowie über die Synthese von Chalkogenidhalogeniden
der Platinmetalle unter hydrothermalen Bedingungen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Kurt Wittmann

aus

Amberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1979

Vorsitzender der
Promotionskommission : Professor Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter : Professor Dr. G. Thiele
Zweitberichterstatter : Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für
Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von
April 1976 bis Mai 1979 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt
Herrn Professor Dr. G. THIELE für die Themenstellung
und für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen
und Ratschläge.

Herrn Professor Dr. K. Brodersen bin ich für das
mir stets entgegengebrachte Vertrauen zu Dank
verpflichtet.

Meiner Frau Erika gewidmet

1.	Einleitung	1
2.	Die Kindheit	2
3.	Die Jugend	3
4.	Die Ehe	4
5.	Die Kinder	5
6.	Die Eltern	6
7.	Die Freunde	7
8.	Die Reisen	8
9.	Die Kunst	9
10.	Die Wissenschaft	10
11.	Die Politik	11
12.	Die Religion	12
13.	Die Philosophie	13
14.	Die Literatur	14
15.	Die Musik	15
16.	Die Malerei	16
17.	Die Architektur	17
18.	Die Gartenkunst	18
19.	Die Landwirtschaft	19
20.	Die Industrie	20
21.	Die Handel	21
22.	Die Finanzen	22
23.	Die Rechtswissenschaft	23
24.	Die Medizin	24
25.	Die Naturwissenschaft	25
26.	Die Astronomie	26
27.	Die Geographie	27
28.	Die Historie	28
29.	Die Ethik	29
30.	Die Psychologie	30
31.	Die Pädagogik	31
32.	Die Erziehung	32
33.	Die Erziehung der Kinder	33
34.	Die Erziehung der Jugend	34
35.	Die Erziehung der Eltern	35
36.	Die Erziehung der Freunde	36
37.	Die Erziehung der Reisen	37
38.	Die Erziehung der Kunst	38
39.	Die Erziehung der Wissenschaft	39
40.	Die Erziehung der Politik	40
41.	Die Erziehung der Religion	41
42.	Die Erziehung der Philosophie	42
43.	Die Erziehung der Literatur	43
44.	Die Erziehung der Musik	44
45.	Die Erziehung der Malerei	45
46.	Die Erziehung der Architektur	46
47.	Die Erziehung der Gartenkunst	47
48.	Die Erziehung der Landwirtschaft	48
49.	Die Erziehung der Industrie	49
50.	Die Erziehung der Handel	50
51.	Die Erziehung der Finanzen	51
52.	Die Erziehung der Rechtswissenschaft	52
53.	Die Erziehung der Medizin	53
54.	Die Erziehung der Naturwissenschaft	54
55.	Die Erziehung der Astronomie	55
56.	Die Erziehung der Geographie	56
57.	Die Erziehung der Historie	57
58.	Die Erziehung der Ethik	58
59.	Die Erziehung der Psychologie	59
60.	Die Erziehung der Pädagogik	60
61.	Die Erziehung der Erziehung	61
62.	Die Erziehung der Erziehung der Kinder	62
63.	Die Erziehung der Erziehung der Jugend	63
64.	Die Erziehung der Erziehung der Eltern	64
65.	Die Erziehung der Erziehung der Freunde	65
66.	Die Erziehung der Erziehung der Reisen	66
67.	Die Erziehung der Erziehung der Kunst	67
68.	Die Erziehung der Erziehung der Wissenschaft	68
69.	Die Erziehung der Erziehung der Politik	69
70.	Die Erziehung der Erziehung der Religion	70
71.	Die Erziehung der Erziehung der Philosophie	71
72.	Die Erziehung der Erziehung der Literatur	72
73.	Die Erziehung der Erziehung der Musik	73
74.	Die Erziehung der Erziehung der Malerei	74
75.	Die Erziehung der Erziehung der Architektur	75
76.	Die Erziehung der Erziehung der Gartenkunst	76
77.	Die Erziehung der Erziehung der Landwirtschaft	77
78.	Die Erziehung der Erziehung der Industrie	78
79.	Die Erziehung der Erziehung der Handel	79
80.	Die Erziehung der Erziehung der Finanzen	80
81.	Die Erziehung der Erziehung der Rechtswissenschaft	81
82.	Die Erziehung der Erziehung der Medizin	82
83.	Die Erziehung der Erziehung der Naturwissenschaft	83
84.	Die Erziehung der Erziehung der Astronomie	84
85.	Die Erziehung der Erziehung der Geographie	85
86.	Die Erziehung der Erziehung der Historie	86
87.	Die Erziehung der Erziehung der Ethik	87
88.	Die Erziehung der Erziehung der Psychologie	88
89.	Die Erziehung der Erziehung der Pädagogik	89
90.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung	90
91.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Kinder	91
92.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Jugend	92
93.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Eltern	93
94.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Freunde	94
95.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Reisen	95
96.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Kunst	96
97.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Wissenschaft	97
98.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Politik	98
99.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Religion	99
100.	Die Erziehung der Erziehung der Erziehung der Philosophie	100

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeine Vorbemerkungen	7
3. Pentaiodoplatinate des K, Rb, NH_4	10
3.1. Kaliumpentaiodoplatinat	10
3.1.1. Darstellung und Eigenschaften	10
3.1.2. Thermogravimetrische Untersuchungen	11
3.1.3. Strukturbestimmung	14
3.1.3.1. Raumgruppe und Datensatz	14
3.1.3.2. Modellfindung und Verfeinerung	15
3.1.3.3. Diskussion	20
3.2. Rubidiumpentaiodoplatinat	26
3.3. Ammoniumpentaiodoplatinat	32
3.3.1. Vorbemerkung	32
3.3.2. Thermogravimetrische Untersuchungen	33
3.3.3. Strukturbestimmung	34
3.3.3.1. Kristalldaten und Datensatz	34
3.3.3.2. Modellfindung und Verfeinerung	36
3.4. Strukturbeschreibung und Diskussion	44
4. Iodoplatinate des Hydrazin	47
4.1. Darstellung und Eigenschaften	47
4.2. Untersuchungen der oktaedrischen Kristalle von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$	48

	Seite
4.2.1.	IR-Spektren 48
4.2.2.	Thermogravimetrische Untersuchungen 49
4.2.3.	Strukturbestimmung 51
4.2.3.1.	Kristalldaten und Datensatz 51
4.2.3.2.	Modellfindung und Verfeinerung 52
4.2.3.3.	Diskussion 56
4.3.	Untersuchung der bronzefarbenen Nadeln des $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 61
4.3.1.	IR-Spektren 61
4.3.2.	Thermogravimetrische Untersuchungen 61
4.3.3.	Strukturbestimmung 63
4.3.3.1.	Kristalldaten und Datensatz 63
4.3.3.2.	Modellfindung und Verfeinerung 64
4.3.3.3.	Strukturbeschreibung und Diskussion 69
5.	Über Hexaiodoplatinate M_2PtI_6 74
5.1.	Einleitung 74
5.2.	Natriumhexaiodoplatinat 76
5.3.	Kaliumhexaiodoplatinat 79
5.3.1.	Vorbemerkung 79
5.3.2.	Darstellung und Eigenschaften 80
5.3.3.	Thermogravimetrische Untersuchungen 80
5.3.4.	Strukturbestimmung 81
5.3.4.1.	Kristallsystem und Datensatz 81
5.3.4.2.	Versuche zur Strukturbestimmung 82

	Seite
5.4. Gemischte Hexaiodoplatinate	
$M_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$ (M = K, Rb)	89
5.4.1. Darstellung und Eigenschaften	89
5.4.2. Untersuchungen zur Charakterisierung dieser Phase	91
5.4.3. Strukturbestimmung	93
5.4.3.1. Kristalldaten und Datensatz	93
5.4.3.2. Modellfindung und Verfeinerung	94
5.4.3.3. Diskussion	96
6. Chalkogenidhalogenide	101
6.1. Das System Pd-Te-I	101
6.1.1. Versuche zur Darstellung von PdTeI und $Pd_3Te_2I_4$	101
6.1.2. Kristallzüchtungsversuche bei den Pd-Chalkogenidhalogeniden	104
6.1.3. Diskussion der Versuchsergebnisse	109
6.1.4. Untersuchungen an den Chalkogenid- halogeniden	111
6.1.4.1. Charakterisierung des $Pd_3Te_2I_4$	111
6.1.4.2. Elektrische Leitfähigkeit des PdTeI	112
6.1.4.3. Magnetismus des PdTeI und $Pd_3Te_2I_4$	112
6.2. Das System Pd-Se-I	113
6.2.1. Versuche zur Darstellung einer ternären Phase	113
6.3. Das System Pt-Te-I	117
6.3.1. Versuche zur Darstellung einer ternären Phase	117

	Seite
6.3.2. Untersuchungen an der neuen ternären Phase	119
7. Experimenteller Teil	121
7.1. Hydrothermalsynthesen	121
7.2. Analysenmethoden	123
7.3. Pyknometrische Dichtebestimmung	125
7.4. Thermische Analysen	125
7.5. Schwingungsspektren	128
7.6. Messung der elektrischen Leitfähigkeit	128
7.7. Magnetische Messungen	130
7.8. Röntgenographische Untersuchungen	132
7.8.1. Vorbemerkung	132
7.8.2. Guinieraufnahmen	133
7.8.3. Einkristallaufnahmen	133
7.8.4. Messungen am Einkristalldiffraktometer	134
7.9. Durchführung der Berechnungen	135
8. Auswertung der Guinieraufnahmen	137
8.1. Guinieraufnahme von $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$	137
8.2. Guinieraufnahme von $Rb_2PtI_5 \cdot 2H_2O$	140
8.3. Guinieraufnahme von $(NH_4)_2PtI_5 \cdot 2H_2O$	141
8.4. Guinieraufnahme von $(N_2H_5)_2PtI_6$	144
8.5. Guinieraufnahme von $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$	146
8.6. Guinieraufnahme von $K_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$	149
8.7. Guinieraufnahme von $Pd_3Te_2I_4$	150
8.8. Guinieraufnahme von "PtTeI"	151

		Seite
9.	Strukturfaktoren	152
9.1.	Strukturfaktoren des $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$	152
9.2.	Strukturfaktoren des $Rb_2PtI_5 \cdot 2H_2O$	154
9.3.	Strukturfaktoren des $(NH_4)_2PtI_5 \cdot 2H_2O$	157
9.4.	Strukturfaktoren des $(N_2H_5)_2PtI_6$	159
9.5.	Strukturfaktoren des $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$	161
9.6.	Strukturfaktoren des $K_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$	163
10.	Zusammenfassung	164
11.	Literaturverzeichnis	170

1. Einleitung und Problemstellung

Halogenokomplexe des Platins gehören seit Jahrzehnten zu den am besten studierten Verbindungen der Anorganischen Chemie. Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß fast ausschließlich Chloro- und Bromokomplexe beschrieben werden, während über die entsprechenden Iodokomplexe kaum Angaben zu finden sind.

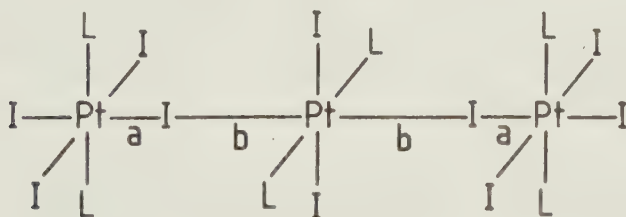
Entsprechendes gilt auch für die Halogenoplatinate der Alkalimetalle. So sind die Strukturen der Chloro- und Bromo-Verbindungen, z.B. K_2PtCl_6 ¹⁾, K_2PtCl_4 ²⁾, lange bekannt. An Iodoplatinaten wurden zwar spektroskopische und kinetische Messungen ³⁻⁸⁾ durchgeführt, wobei sich ein Großteil der Arbeiten mit der Polarität der Platin-Halogen-Bindung beschäftigte; zuverlässige Aussagen über Struktur und Zusammensetzung der Iodokomplexe liegen jedoch nicht vor.

Iodoplatinate unterscheiden sich in ihren Eigenschaften grundlegend von den Bromo- und Chlorokomplexen. So spalten die Hexaiodoplatinate in wäßriger Lösung zum einen gemäß Gleichung $PtI_6^{2-} \rightleftharpoons PtI_4^{2-} + I_2$ leicht Iod ab, andererseits unterliegen sie rasch der Hydrolyse ³⁾.

Daher ist es nicht verwunderlich, daß in der Literatur über die Zusammensetzung der aus diesen Lösungen kristallisierenden Festkörper, z.B. Platiniodide oder Iodoplatinate, keine gesicherten Ergebnisse zu finden sind. Dabei bleibt ungeklärt, ob wegen der unübersichtlichen Gleichgewichte ein Gemisch verschiedener Phasen entsteht, oder aber ob die Verbindungen nichtstöchiometrisch zusammengesetzt sind ^{9,10}).

Umfassende Untersuchungen an Iodoplatinaten wurden erstmals von G.C. MROZEK ¹¹⁾ in Angriff genommen. Es zeigte sich, daß aufgrund der geringen Löslichkeit der verschiedenen PtI_n -Phasen ¹²⁻¹⁴⁾ das Gleichgewicht $PtI_n + 2I^- \rightleftharpoons PtI_{n+2}^{2-}$ sehr ungünstig liegt. Folglich sind die binären Platiniodide nur in hochkonzentrierten Alkaliiodidlösungen unter Komplexbildung löslich. Die auskristallisierenden Komplexe sind deshalb immer stark mit Aufwachsungen von Alkaliiodiden verunreinigt, so daß einzelne Kristalle der gewünschten Phasen stets mühsam unter dem Mikroskop isoliert werden müssen. MROZEK's Bemühungen gingen dahin, neben Hexaiodoplatinaten analog zu den stabilen K_2PtCl_4 und K_2PtBr_4 Tetraiodoplatinate darzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren. Statt des erwarteten K_2PtI_4 erhielt er jedoch ein Penta-iodoplatinat, dessen Struktur aufgrund kristallographischer

Schwierigkeiten mittels Filmdaten nur näherungsweise bestimmt und bis zu einem R-Wert von 16 % verfeinert werden konnte. MROZEK fand, daß Pt von 6I oktaedrisch umgeben ist, und daß die PtI_6 -Oktaeder über symmetrische Iodbrücken zu Ketten verknüpft sind. K_2PtI_5 gehört zu den in letzter Zeit wegen ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften besonders intensiv untersuchten Platinverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{PtX}_3 \cdot 2\text{L}$ ¹⁵⁻²⁰, wie z.B. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_3$ ²¹, $\text{Pt}(\text{en})\text{I}_3$ ²², $\text{K} [\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_3\text{I}]$ ²³, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2\text{I}$ ²³, wobei hier anstelle der sonst üblichen Lewisbase das I^- -Anion tritt.



Die von MROZEK vermuteten symmetrischen Iodbrücken ($a = b$) würden bedeuten, daß Pt in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Obwohl in der Literatur auch labile Pt(III) -Komplexe ²⁴) beschrieben sind, erwiesen sich alle Verbindungen, deren Strukturen röntgenographisch untersucht worden waren, als Komplexe mit gemischter Valenz,

d.h. statt des dreiwertigen Platins liegen nebeneinander Pt^{2+} und Pt^{4+} vor. Wegen der unsymmetrischen Iodbrücken enthalten die Ketten abwechselnd quadratisch-planare Pt(II) - und oktaedrische Pt(IV) -Baueinheiten.

Die Gleichwertigkeit der Abstände zwischen den Pt- und den verbrückenden Iod-Atomen und damit das Vorliegen einer symmetrischen Iodbrücke kam bei MROZEK's Strukturmodell dadurch zustande, daß das verbrückende Iodatome eine Position auf einer Spiegelebene besetzte. Unsymmetrische Iodbrücken können nur dann auftreten, wenn entweder die vermutete kristallographische Spiegelebene nicht mehr vorliegt oder aber die Iodatome statistisch eine höherzählige Lage niedrigerer Symmetrie einnehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte K_2PtI_5 neu dargestellt und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, um den Charakter der Iodbrücke eingehend zu erforschen.

Da wegen der Aufwachsungen von Alkaliiodid nur geringe Mengen sauberer Substanz zur Verfügung standen, waren die Analysendaten bisher nicht gesichert. So wurde z.B. bei den Umsetzungen von mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ reduzierter $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und LiI bzw. NaI die Bildung von Hexaiodo-

platinaten beobachtet, die nach den Analysenergebnissen Alkali und Hydrazin enthielten, so daß sie MROZEK als $\text{Li}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ bzw. $\text{Na}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ beschrieb. Weil der Alkaligehalt unklar blieb, sollten bessere Kristalle gezüchtet und mit thermogravimetrischen und röntgenographischen Methoden ihre Zusammensetzung und Struktur endgültig geklärt werden.

Im Zusammenhang mit der Frage der Existenz von Pt(III)-Verbindungen stehen auch die Versuche zur Darstellung von Chalkogenidhalogeniden der Platinmetalle. Chalkogenidhalogenide sind aufgrund ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften in den letzten Jahren intensiv erforscht worden ²⁶⁻³²⁾, darunter befinden sich viele Arbeiten über die ternären Phasen der Münzmetalle Cu, Ag, Au ³³⁻⁴²⁾. Es lag nahe, die Untersuchungen auf entsprechende Verbindungen der Platinmetalle auszudehnen.

Nachdem zuvor stets nur polykristalline Chalkogenidhalogenide der Platinmetalle mit unbekannter Zusammensetzung und Struktur ⁴³⁾ erhalten worden waren, gelang es erstmals M. KÖHLER-DEGNER ⁴⁴⁾, mit Hilfe der Niederdruckhydrothermalsynthese ⁴⁵⁻⁴⁸⁾ die Telluridiodide PdTeI und $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ darzustellen. Jedoch wurden auch

bei KÖHLER-DEGNER nur Einkristalle von PdTeI in geringen Mengen erhalten; die Struktur der zweiten Phase mußte deshalb ungeklärt bleiben. So war es ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit, für das System Pd-Te-I den Einfluß der verschiedenen Parameter, wie Temperatur, Konzentration der Ausgangsverbindungen und Füllungsgrad bzw. Druck zu ermitteln, um die Gewinnung von größeren Mengen gut ausgebildeter Einkristalle zu ermöglichen. Außerdem sollte unter Berücksichtigung der aus diesen Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse nach neuen ternären Phasen des Pd und Pt gesucht werden.

2. Allgemeine Vorbemerkungen

Zur Darstellung von Tetrachloroplatinaten (z.B. K_2PtCl_4) wird üblicherweise K_2PtCl_6 mit einem Reduktionsmittel (z.B. $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$) ⁴⁹⁻⁵¹) umgesetzt. Die Verwendung von $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist aber nicht unproblematisch, da ein Überschuß des Reduktionsmittels zur Bildung von Pt-mohr, ein Überschuß zur Verunreinigung mit nicht umgesetztem K_2PtCl_6 führt. Während bei den Chlorokomplexen eine Abtrennung und Reinigung der gewünschten Phase ohne weiteres möglich ist, traten bei MROZEK's Versuchen, auf dem entsprechenden Weg Tetraiodoplatinate darzustellen, große Schwierigkeiten auf. Da Hexaiodoplatinwasserstoffsäure im Gegensatz zu $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht stabil ist, mußte bei der Synthese ein Halogenaustausch ablaufen, wodurch zunächst die Gefahr der Entstehung von gemischten Chloro- und Iodoplatinaten gegeben war. Ferner muß zur Komplexierung der unlöslichen Pt-Iodide ein sehr hoher Iodidüberschuß verwendet werden, so daß die auskristallisierenden Verbindungen stets MI-Aufwachsungen hatten. Deshalb war es nicht verwunderlich, daß MROZEK erst bei der Röntgenstrukturanalyse der von ihm isolierten bronzefarbenen Kristalle feststellte, daß kein K_2PtI_4 , sondern ein Penta-iodoplatinat entstanden war.

Beim Nacharbeiten der von MROZEK angegebenen Darstellungsmethode fiel auf, daß zusätzlich zu den bereits beschriebenen Komplikationen durch die Bildung von Pt-Iodiden, Aufwachsungen von Kristallen, Verunreinigung mit nicht umgesetztem K_2PtCl_6 und Entstehung von Pt bei Verwendung eines zu großen Überschusses an Reduktionsmittel offenbar noch weitere Nebenreaktionen eintreten.

Im Verlauf der experimentellen Arbeiten wurden die Umsetzung von $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ mit Alkaliiodiden bei Gegenwart von N_2H_5Cl studiert. Dabei wurde erkannt, daß zur Erzielung sauberer Präparate ein Überschuß (ca. 10 %) von Alkaliiodiden unbedingt notwendig ist. Zunächst wurden die Einkristalle der Penta-iodoplatinate mikroskopisch aus dem Reaktionsgemisch isoliert und mit den Methoden der thermischen Analyse und der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Später wurde festgestellt, daß auch hydrazinhaltige Iodoplatinate aus der Lösung kristallisieren können.

Weitere Schwierigkeiten können sich ergeben, wenn N_2H_5Cl im Unterschuß eingesetzt wird. Im Falle von Rb und NH_4 entstehen als Nebenprodukt die schwerlöslichen Hexaiodoplatinate M_2PtI_6 . Da die entsprechenden Li-, Na- und K-Salze leicht löslich sind,

ist diese Gefahr dort nicht gegeben. Allerdings wird beim Einsetzen von LiI bzw. NaI nicht die Bildung von Li- bzw. Na-Salzen beobachtet, sondern die Entstehung von $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$ und $(N_2H_5)_2PtI_6$, deren Strukturen in dieser Arbeit bestimmt wurden.

Ein weiteres Kapitel wurde der Strukturaufklärung des K_2PtI_6 gewidmet. Dieses Hexaiodoplatinat wurde zwar schon mehrmals untersucht ⁶⁻⁸⁾, trotzdem ist die genaue Struktur noch immer nicht eindeutig gesichert. In diesem Zusammenhang wurden auch Mischkristalle der allgemeinen Zusammensetzung

$M_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$ ($M = K, Rb$) studiert, die aus den durch Disproportionierung des N_2H_5 -Kations ⁵²⁾ entstandenen NH_4 -Ionen bei der Umsetzung von $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ mit Alkalihalogenid unter hydrothermalen Bedingungen entstehen.

3. Pentaiodoplatinate des K, Rb, NH₄

3.1. Kaliumpentaiodoplatinat

3.1.1. Darstellung und Eigenschaften

In einer Petrischale werden 250 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{aq}$ mit einem Überschuß $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ (50 mg) zu H_2PtCl_4 reduziert und anschließend mit 3 ml gesättigter Kaliumiodidlösung im Überschuß versetzt. Die Lösung färbt sich sofort rotbraun. Das unkontrollierte Verdampfen des Lösungsmittels ergibt einen Kristallkuchen von KI, in dem kleine bronzefarbene Nadeln und schwarze Oktaeder (K_2PtI_6) eingebettet sind. Beim langsamen, kontrollierten Einengen bilden sich nach ein bis zwei Tagen nur die bronzefarbenen, wasserlöslichen Nadeln, die von der Mutterlauge abgetrennt und getrocknet werden. Für weitere Untersuchungen werden die Kristalle einzeln unter dem Mikroskop ausgesucht und von anhaftendem Kaliumiodid mechanisch befreit. Mit Hilfe einer Guinieraufnahme kann das Produkt als die von MROZEK mit K_2PtI_5 beschriebene Phase identifiziert werden.

3.1.2. Thermogravimetrische Untersuchungen

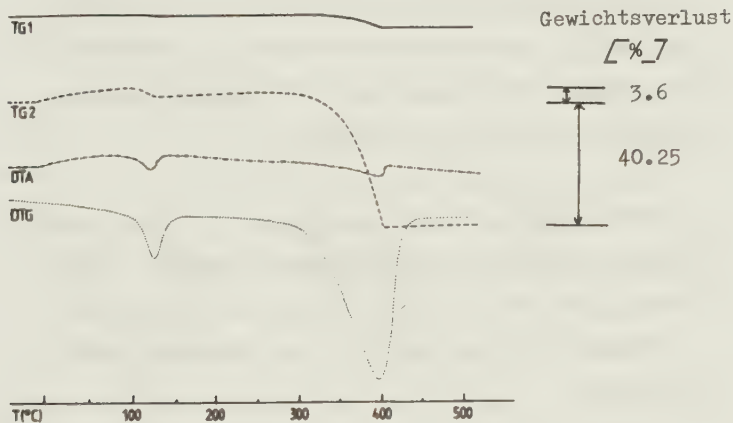


Abb. 3.1: Thermogramm der von MROZEK als K₂PtI₅ bezeichneten Verbindung

Beim thermischen Abbau von Kaliumpentaiodoplatinat tritt bei 135° C eine irreversible und endotherme Umwandlung ein, die MROZEK mit der Gleichung $4K_2PtI_5 \rightleftharpoons 3K_2PtI_6 + 2KI + Pt$ beschrieb, da die Pulverdiagramme der von ihm erhaltenen Abbauprodukte die charakteristischen Beugungsreflexe dieser Substanzen aufwiesen.

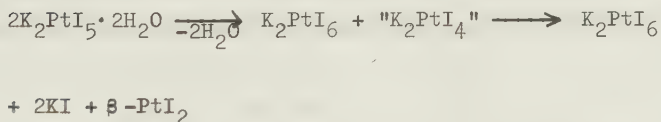
Eigenen Untersuchungen zufolge können mit diesem Schema nicht alle Sachverhalte erklärt werden. Genauere Auswertungen der TGA-Kurven lassen nämlich bei 135°C einen Gewichtsverlust von 3.6 % erkennen. Dieser Effekt kann nicht auf geringe Mengen Haftwasser zurückgeführt werden.

Außerdem sind auf der Pulveraufnahme des Reaktionsprodukts eindeutig drei Substanzen - K_2PtI_6 , $\beta\text{-PtI}_2$ und KI - zu identifizieren. Gegenüber den Angaben von MROZEK wird also anstelle von Pt-Metall $\beta\text{-PtI}_2$ gefunden.

Auch bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur wird aus dem Pentaiodoplatinat langsam Hexaiodoplatinat gebildet. Auf dem Pulverdiagramm dieser Präparate sind nur die Beugungsreflexe des K_2PtI_6 zu erkennen, die Linien von KI und $\beta\text{-PtI}_2$ werden nicht beobachtet. Es ist anzunehmen, daß von MROZEK deshalb auch das Auftreten von $\beta\text{-PtI}_2$ nicht gefunden wurde, zumal diese Phase während der Durchführung seiner Dissertation noch nicht zweifelsfrei charakterisiert war. Das Auftreten von metallischem Pt läßt sich damit erklären, daß für die thermischen Analysen größere Probemengen

benötigt wurden, die bereits bei der Herstellung mit Pt-Spuren verunreinigt sein können.

Nach eigenen Ergebnissen sind die bronzefarbenen Nadeln als $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ (theoretischer H_2O -Gehalt: 3.81 %) zu beschreiben. Ihre bei $135^\circ C$ verlaufende Zersetzung soll durch das folgende Schema erläutert werden:



Die Formulierung wird durch die Ergebnisse der präparativen Untersuchungen bestätigt, da in keinem Falle das Auftreten von festen Tetraiodoplatinaten beobachtet wurde. Diese zerfallen offensichtlich spontan in KI und $\beta - PtI_2$. Um $\beta - PtI_2$ mit Alkaliiodiden zumindest teilweise in Lösung zu bringen, muß auch in wäßriger Lösung überschüssiges Iod zugegen sein.

Wie Guinieraufnahmen zeigen, bleiben beim weiteren Abbau erwartungsgemäß nur noch Pt und KI als Rückstand zurück. Der Gesamtgewichtsverlust bei $400^\circ C$ beträgt 43.85 % (theoretisch 44.15 %).

3.1.3. Strukturbestimmung

3.1.3.1. Raumgruppe und Datensatz

Orientierende Untersuchungen mit Filmmethoden ergeben für die bronzefarbenen Nadeln von $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MROZEK. Die aus Pulverdaten verfeinerten Abmessungen der rhombischen Elementarzelle stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein:

MROZEK's Angaben:

$$a = 1330.5 \pm 0.9 \text{ pm}$$

$$a = 1331(5) \text{ pm}$$

$$b = 888.4 \pm 0.7 \text{ pm}$$

$$b = 888(5) \text{ pm}$$

$$c = 1181.3 \pm 0.8 \text{ pm}$$

$$c = 1181(5) \text{ pm}$$

Die Auslöschungen (hkl nur mit $h + k = 2n$, h0l nur mit $l = 2n$ vorhanden) sind für die zentrische Raumgruppe Cmc₂m und die azentrischen Raumgruppen C2cm bzw. Cmc₂, charakteristisch.

Die Diffraktometermessung erfolgte mit einer Nadel ($0.009 \times 0.008 \times 0.087 \text{ cm}^3$), die parallel $[001]$ aufgeklebt war. Mit einem linearen Massenschwächungskoeffizienten $\mu = 205 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich für $\mu \cdot r_{\min} = 1.7$ und $\mu \cdot r_{\max} = 18.1$ ⁵³⁾.

Bei der Messung wurde der Peak innerhalb des Scanbereiches ($a + b \tan \theta$) mit $0.1^\circ/\text{sec}$ durchfahren. Die für die Bestimmung der Scanbreite benötigten Konstanten a und b wurden mit 1.2° bzw. 0.2° festgesetzt.

Insgesamt wurden in 6 Oktanten im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ 3395 Reflexe (maximale Scanzahl 2) gemessen. Nach Mittelung standen 530 unabhängige Reflexe für die Strukturbestimmung zur Verfügung, von denen 27 kleiner als die dreifache Standardabweichung σ waren.

3.1.3.2. Modellfindung und Verfeinerung

Aufgrund des PATTERSON-Diagramms wurde das Strukturmodell von MROZEK zunächst übernommen. Da jedoch der E-Test eindeutig zentrisch ausfiel, wurde die Struktur sowohl in der von MROZEK vorgeschlagenen azentrischen Untergruppe $C2_{cm}$ als auch in der Obergruppe $Cmcm$ angerechnet. Die zentrische Raumgruppe lieferte einen deutlich besseren R-Wert, deshalb wurde ihr der Vorzug gegeben.

Bei MROZEK's Modell befand sich das zwischen zwei Platinatomen liegende Iod auf einer Spiegelebene, so daß die beiden Pt-I-Abstände gleich groß waren. Das bedeutete dann aber, daß Platin hier in der

Oxidationsstufe +3 vorliegt, deren Existenz zumindest umstritten ist. Der ungewöhnlich hohe U_{11} -Wert (0.1326) von Iod 3 führte schließlich dazu, das Iodatome leicht aus der Spiegelebene zu schieben und es statistisch auf eine achtzählige Punktlage mit halbem Gewicht zu setzen.

Die least-squares-Verfeinerung dieses Modells konvergierte ohne Sauerstoffatome nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren bei einem Zuverlässigkeitswert $R = 6.26 \%$. Wie aufgrund der thermogravimetrischen Ergebnisse zu erwarten war, trat in der anschließenden Differenzen-FOURIER-Synthese ein Maximum auf, das dem Sauerstoffatom der Wassermoleküle zugeordnet wurde.

Die least-squares-Verfeinerung mit allen Atomen lieferte einen R -Wert von 3.66% , der nach Einführung von Gewichten $\chi^2_G = k/(\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-5} \cdot F^2)$ mit $k = 4.0203$ und einer Extinktionskorrektur $\chi^2_F = F(1 - 0.001 \cdot X \cdot F^2 / \sin \theta)$ mit $X = 4 \cdot 10^{-5}$ auf 2.80% verbessert wurde.

Die Kristalldaten, Ortskoordinaten und die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors sind in den folgenden Tabellen 3.1 - 3.3 zusammengestellt.

Die Standardabweichungen der Atomkoordinaten, der anisotropen Temperaturfaktoren, der Abstände und Winkel sind in allen Tabellen hinter dem jeweiligen Wert in Einheiten der letzten Stelle angegeben. Für den anisotropen Temperaturfaktor gilt folgender Ausdruck:

$$\exp - 2\pi^2/\lambda^2 (a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)$$

Tab. 3.1: Kristalldaten des $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$

Formelgewicht: 943.8

Raumgruppe: $Cmcm - D_{2h}^{17}$ (Nr. 63 der Int. Tab.)

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 27 standardisierten
Pulverreflexen:

$$a = 1330.5 \pm 0.9 \text{ pm}$$

$$b = 888.4 \pm 0.7 \text{ pm}$$

$$c = 1181.3 \pm 0.8 \text{ pm}$$

Volumen der Elementarzelle: $1396.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Zahl der Formeleinheiten: 4

Dichten: $d_{pyk} = 4.36 \text{ gcm}^{-3}$

$d_{r\ddot{o}} = 4.32 \text{ gcm}^{-3}$

Tab. 3.2: Ortskoordinaten

Atom	Punktlage	x	y	z
4 Pt	4a	0	0	0
8 I1	8e	0.1992 1	0	0
8 I2	8f	0	0.2980 1	0.9820 1
4 I3	8f	0	0.0234 2	0.2292 2
8 K	8g	0.3052 3	0.2158 4	0.25
8 O	8g	0.1365 8	0.4068 11	0.25

Tab. 3.3: Anisotrope Temperaturfaktoren des $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}
	U_{12}	U_{23}	
	U_{13}		
Pt	0.0187 4	0.0202 4	0.0156 4
	0	-0.0003 2	
	0		
I1	0.0198 5	0.0508 6	0.0379 5
	0	-0.0022 3	
	0		

Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
	U_{12}		U_{23}			
	U_{13}					
I2	0.0437	5	0.0221	5	0.0340	5
	0		0.0001	3		
	0					
I3	0.0501	9	0.0358	7	0.0153	25
	0		-0.0013	6		
	0					
K	0.0627	22	0.0580	19	0.0616	20
	-0.0013	17	0			
	0					
O	0.0605	52	0.0651	52	0.0530	49
	-0.0115	48	0			
	0					

3.1.3.3. Diskussion

MROZEK's Aussagen über die Struktur des Kaliumpentaiodoplatinats muß in entscheidenden Punkten korrigiert werden. Zum einen enthalten die bronzefarbenen Stäbchen zusätzliches Kristallwasser, so daß ihre Zusammensetzung mit $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ anzugeben ist. Außerdem konnte die Rolle des verknüpfenden Iodatoms geklärt werden. Es liegt nämlich nicht, wie von MROZEK angenommen, ein Iodoplatinat(III) vor, sondern ein valenzgemischtes Iodoplatinat(II, IV). Die Raumgruppe $Cmcm$ bleibt jedoch erhalten, so daß auch die Pt-Atome weiterhin kristallographisch äquivalent sind.

Eine Darstellung der Kristallstruktur von $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ ist der Abbildung 3.1 zu entnehmen, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.4 zusammengestellt.

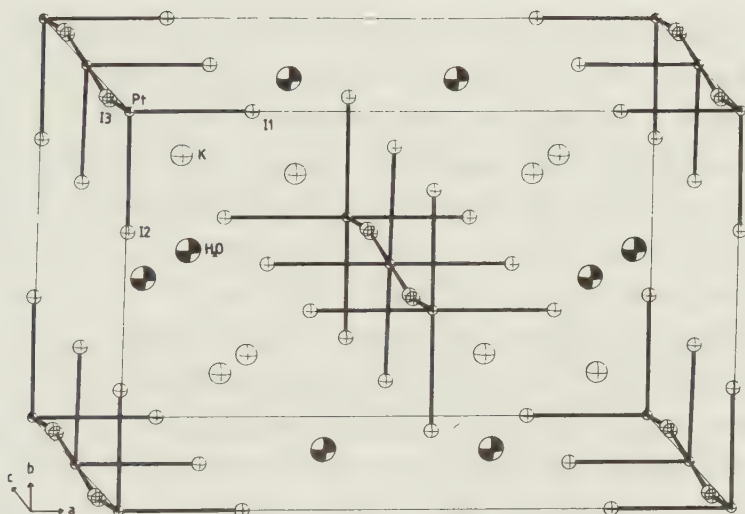


Abb. 3.1: Ortep-Diagramm der Elementarzelle

($a = 1330.5$ pm, $b = 888.4$ pm, $c = 1181.3$ pm)

Tab. 3.4: Abstände und Winkel im $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$

Pt-I1	265.1(1) pm	K-I1	388.5(2) pm
Pt-I2	265.5(1) pm	K-I1	379.2(2) pm
Pt-I3	271.5(2) pm	K-I2	377.4(2) pm
Pt-I3	320.5(2) pm	K-I3	377.4(3) pm
I1-Pt-I3	90°	I1-I2	375.2(1) pm
I2-Pt-I3	90.2(0)°	I1-I3	379.4(2) pm
I2-Pt-I1	90°	I2-I3	379.1(2) pm
O-O	363.4(11) pm	I2-I2	361.3(2) pm
O-I1	376.6(5) pm	K-K	518.5(7) pm
O-I2	377.5(5) pm	K-O	281.4(10) pm
O-I3	386.7(10) pm	K-O	285.2(10) pm

Es liegen oktaedrische PtI_6 -Baugruppen vor, die entsprechend der Bauformel $\infty^1 \text{PtI}_1 \text{I}_2 \text{I}_2 \text{I}_3 \text{I}_2 / 2$ über zwei Spitzen zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Die Platin-Iod-Abstände zu den endständigen Atomen I1 und I2, die das Pt nahezu unverzerrt quadratisch umgeben, entsprechen mit 265 pm etwa der Summe der kovalenten Radien von Pt(IV) und Iod (264 pm)⁵⁴⁾ und den von verschiedenen PtI_4 -Modifikationen bekannten Werten^{13,56,57)}. Das die PtI_6 -Oktaeder verknüpfende I3 besetzt jetzt nicht mehr eine Position auf einer Spiegelebene (wie von MROZEK vermutet), sondern statistisch eine achtzählige Lage mit halbem Gewicht. Es ist um ca. 25 pm aus der Lage auf der Spiegelebene im Schwerpunkt zwischen den beiden Pt-Atomen (Pt-Pt-Abstand ~ 590 pm) in Richtung auf ein Pt-Atom verschoben. Damit wird die Iodbrücke unsymmetrisch (Pt-I: ~ 272 und ~ 321 pm), so daß innerhalb der Kette oktaedrisch umgebene Pt(IV)- und quadratisch-planar koordinierte Pt(II)-Atome alternieren.

Sehr interessant ist auch, daß die Oktaederketten in [001] -Richtung nicht linear sind. Die PtI_6 -Gruppen sind alternierend gegenläufig um 4.4° gegen die b-Achse gekippt (Abb. 3.2). Diese Kippung wird durch eine Drehung der Oktaeder um die auf der a-Achse liegenden Spitzen (I1-Atome) verursacht.

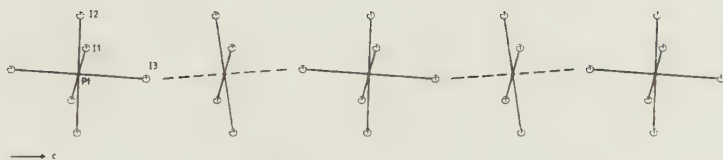


Abb. 3.2: Winkelung der $\text{PtI}_4\text{I}_{2/2}$ -Oktaederkette in der Kristallstruktur des $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das verknüpfende Iodatome I3 besetzt statistisch eine achtzählige Lage mit halbem Gewicht; in der Zeichnung ist nur eine der beiden verfügbaren Positionen besetzt, so daß alternierend PtI_6 - und PtI_4 -Raumgruppen erkennbar sind.

Die Verknüpfung der Ketten erfolgt über die neunfach koordinierten Alkalikationen. Dabei bilden die Iodatome um die Kaliumatome ein trigonales Prisma. Zusätzlich liegen vor den drei Seitenflächen zwei Sauerstoffatome und das Iodatome 3 (s. Abb. 3.3).

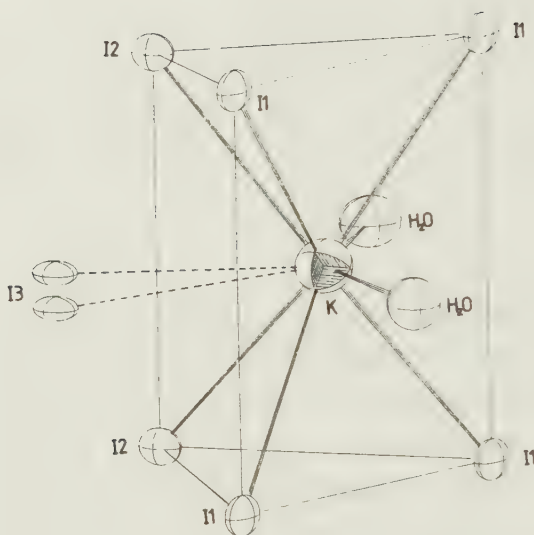


Abb. 3.3: Neunfache Koordination der Kalium-Atome.

Das Iodatome I3 besetzt die achtzählige
Lage nur zur Hälfte statistisch.

Ein weiteres wichtiges Detail der Struktur ist bei der Projektion auf die *ab*-Ebene zu erkennen (Abb. 3.4). Die Sauerstoff- und Kaliumatome bilden jeweils in $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Netze aus Vier- und Achtecken, die idealisiert ein Muster der Symmetrie $p4m$ ergeben. Die Stapelung der Netze erfolgt in der Art, daß in *c*-Richtung O- und K-Atome alternieren.

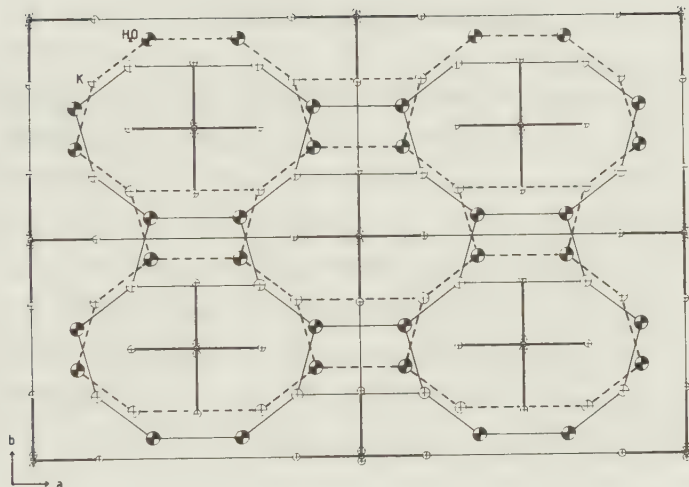


Abb. 3.4: Stapelung von $\left(\frac{4}{8} 3\right)$ -Netzen der Kaliumionen und Wassermoleküle in der Struktur des $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die mit durchgezogenen Linien verbundenen Atome liegen in $z = \frac{3}{4}$, die mit gestrichelten Linien verbundenen Atome in $z = \frac{1}{4}$.

Während die von 2 O- und 2 K-Atomen begrenzten Vierecke leer bleiben, verlaufen durch die Zentren der Achtecke die Oktaederketten in c-Richtung. Die bereits in Abbildung 3.2 gezeigte Winkelung der Kette führt dazu, daß auch die aufeinandergestapelten Netze etwas gegeneinander verschoben sind.

3.2. Rubidiumpentaiodoplatinat

Wie bereits von MROZEK gezeigt werden konnte, existiert auch ein zur Kaliumverbindung isotypes Rubidiumpenta-iodoplatinat. Aus Filmaufnahmen konnten die Zelldaten festgelegt werden; eine Bestimmung der Parameter unterblieb jedoch. Im Zusammenhang mit der Diskussion der unsymmetrischen Brückenbildung der verknüpfenden Iodatome erschien die Kenntnis der Atomabstände besonders wichtig, da ein Einfluß der die Oktaederketten verknüpfenden Rubidiumkationen nicht auszuschließen war.

Rubidiumpentaiodoplatinat wird analog $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ dargestellt. Ebenso werden die bronzefarbenen Nadeln unter dem Mikroskop aussortiert und von anhaftenden RbI mechanisch gereinigt. Die Identifikation erfolgt mit Hilfe der Pulveraufnahme.

Das Thermogramm war der beim $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ erhaltenen Kurve sehr ähnlich; nur fand die endotherme Zersetzung und gleichzeitige Wasserabspaltung erst bei $145^{\circ} C$ statt.

Zur Diffraktometermessung wurde eine Nadel ($0.008 \times 0.008 \times 0.072 \text{ cm}^3$) parallel $[001]$ aufgeklebt. Aus dem linearen Massenschwächungskoeffizienten $\mu = 262 \text{ cm}^{-1}$ errechnen sich $\mu \cdot r_{\min} = 2.1$ und $\mu \cdot r_{\max} = 19.2$.

Für die Konstanten a und b zur Berechnung des Scanbereiches $a + b \tan \theta$ wurden 1.2° und 0.2° gewählt; die Meßgeschwindigkeit betrug $0.15^\circ/\text{sec}$. In 4 Oktanten wurden im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$ bei einer maximalen Scanzahl von zwei 3524 Reflexintensitäten aufgezeichnet. Nach der Mittelung verblieben 848 unabhängige Reflexe, von denen 282 kleiner drei σ waren.

Da $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zur Kaliumverbindung isotyp ist, wurde bei der Strukturbestimmung analog Abschnitt 3.1.3.2. vorgegangen.

Least-squares-Rechnungen mit anisotropen Temperaturfaktoren führten zu einem R-Wert von 0.0945. Nach Verfeinerung der Gewichte $[G = k/(\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-5} \cdot F^2)]$ mit $k = 0.5195$ und Extinktionskorrektur

$[F^* = F(1 - 0.001 \cdot X \cdot F^2/\sin \theta)]$ mit $X = 1 \cdot 10^{-5}$ konvergierte der R-Wert schließlich bei 6.86 %.

In den Tabellen 3.5 - 3.8 sind die Kristalldaten, die Ortsparameter, die wichtigsten Abstände und Winkel und die anisotropen Temperaturfaktoren angegeben.

Tab. 3.5: Kristalldaten des $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formelgewicht: 1036.6

Raumgruppe: $\text{Cmcm} - D_{2h}^{17}$ (Nr. 63 der Int. Tab.)

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 23 standardisierten

Pulverreflexen:

$a = 1338.6(8) \text{ pm}$

$b = 898.5(6) \text{ pm}$

$c = 1188.2(9) \text{ pm}$

Volumen der Elementarzelle: $1429.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Zahl der Formeleinheiten: 4

Dichten: $d_{\text{pyk}} = 4.60 \text{ gcm}^{-3}$

$d_{\text{rö}} = 4.65 \text{ gcm}^{-3}$

Tab. 3.6: Ortsparameter im $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	x	y	z
Pt	0	0	0
I1	0.1967 1	0	0
I2	0	0.2946 2	0.9848 2
I3	0	0.0236 4	0.2265 3
K	0.3050 4	0.2167 4	0.25
O	0.1300 20	0.4093 27	0.25

Tab. 3.7: Abstände und Winkel

Pt-I1	263.4(2) pm	Rb-I1	390.5(3) pm
Pt-I2	264.3(2) pm	Rb-I1	383.2(3) pm
Pt-I3	269.9(3) pm	Rb-I2	382.2(4) pm
Pt-I3	325.6(3) pm	Rb-I3	380.0(5) pm
I1-Pt-I3	90°	I1-I2	373.1(2) pm
I2-Pt-I3	89.4(1)°	I2-I3	375.9(4) pm
I2-Pt-I1	90°	I1-I3	377.1(3) pm
O-O	348.1(28) pm	I2-I2	369.5(4) pm
O-I1	385.5(13) pm	Rb-O	288.5(28) pm
O-I2	374.3(12) pm	Rb-O	290.9(28) pm
O-I3	387.6(26) pm		

Tab. 3.8: Anisotrope Temperaturfaktoren des $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
	U_{12}		U_{23}			
	U_{13}					
Pt	0.0324	8	0.0129	7	0.0146	7
	0		0.0002	6		
	0					
I1	0.0347	10	0.0442	11	0.0372	11
	0		0.0010	11		
	0					
I2	0.0624	13	0.0154	8	0.0314	11
	0		-0.0002	8		
	0					
I3	0.0607	22	0.0199	18	0.0185	31
	0		-0.0012	14		
	0					
Rb	0.0904	31	0.0490	22	0.0585	23
	-0.0093	22	0			
	0					

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}
	U_{12}	U_{23}	
	U_{13}		
O	0.0660 140	0.0478 127	0.0841 157
	-0.0297 121	0	
	0		

Auf eine eingehende Strukturdiskussion kann verzichtet werden. Auffällig ist, daß die Vergrößerung des Gegenkations ($r_K = 133$ pm, $r_{Rb} = 148$ pm) zu einer zwar geringen, aber signifikanten Verkürzung der Pt-I-Abstände innerhalb der Oktaederketten führt. Als Folge davon wird auch die Pt-I-Pt-Brücke beim $Rb_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ geringfügig unsymmetrischer.

In der folgenden Tabelle sind die Pt-I-Abstände des $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ und des $Rb_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ gegenübergestellt.

Tab. 3.9: Vergleich der Pt-I-Abstände

$K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ und $Rb_2PtI_5 \cdot 2H_2O$

	$K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$	$Rb_2PtI_5 \cdot 2H_2O$
Pt-I1	265.1(1) pm	263.4(2) pm
Pt-I2	265.5(1) pm	264.3(2) pm
Pt-I3	271.5(2) pm	269.9(3) pm
Pt-I3	320.5(2) pm	325.6(3) pm

3.3. Ammoniumpentaiodoplatinat

3.3.1. Vorbemerkung

$(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unterscheidet sich in auffälliger Weise von den vorher beschriebenen Pentaiodoplatinaten des Kalium und des Rubidium. Zunächst wurden für alle 3 Verbindungen ähnliche Gitterabmessungen angenommen. Bei genauer Auswertung der Einkristallaufnahmen der Ammoniumverbindung konnten jedoch noch zusätzliche Reflexe erkannt werden, die aber selbst bei 60stündigen Belichtungszeiten nur sehr geringe Intensitäten zeigten. Im Vergleich mit den anderen Verbindungen mußte deshalb eine Gitterkonstante verdoppelt werden. Bemerkenswert ist auch, daß $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht wie für valenzgemischte Verbindungen charakteristisch bronzefarben ist, sondern in fast schwarzen Nadeln kristallisiert. Um die damit sofort auftauchende Frage nach dem Aussehen der Pt-I-Pt-Brücke klären zu können, erschien eine Röntgenstrukturanalyse unumgänglich.

3.3.2. Thermogravimetrische Untersuchungen

Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Pentaiodoplatinaten ist $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch instabiler und wandelt sich schon innerhalb einer Woche in eine kubische Phase um, deren Pulveraufnahme mit dem Beugungsdiagramm des $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ identisch ist.

Der thermische Abbau von $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verläuft relativ kompliziert. In einem endothermen Schritt tritt bei 110°C ein Gewichtsverlust von ca. 2 % ein, der der Abgabe von einem Mol Kristallwasser (theoretisch 1.99 %) entspricht. Anschließend folgt eine fast kontinuierliche Gewichtsabnahme bis zu einer Temperatur von 360°C . Jetzt ist nur noch metallisches Pt vorhanden; der gemessene Gewichtsverlust von 78.86 % entspricht nahezu der Theorie (78.36 %). Die DTA-Kurve zeigt im Bereich zwischen 110°C und 360°C lediglich zwei relativ breite endotherme Effekte bei 300°C und 360°C . Aus der differenzierten Gewichtskurve sind bei diesen Temperaturen zwei Wendepunkte in der TG-Kurve zu erkennen. Beim ersten Wendepunkt beträgt die Gewichtsverminderung ca. 17 %, das entspricht etwa dem Verlust von zwei Mol H_2O und einem Mol NH_4I . Beim zweiten Wendepunkt ist keine sichere Zuordnung möglich. Der

verwirrende Verlauf des Abbaus ist wahrscheinlich auf die Absublimation von NH_4I und Nebenreaktionen des NH_4I mit durch Abspaltung aus Platiniodiden freierwerdendem Iod zurückzuführen.

Die Pulverdiagramme von Proben, die bei Unterbrechung des Abbaus im Temperaturbereich von 200 bis 320°C erhalten wurden, zeigen lediglich das Beugungsdiagramm des kubischen $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ und geringe Mengen NH_4I . Das Auftreten von Pt-Iodiden oder Pt-Metall konnte nicht beobachtet werden.

3.3.3. Strukturbestimmung

3.3.3.1. Kristalldaten und Datensatz

Formelgewicht: 901.6

Raumgruppe: $\text{Bb}_{21m} - \text{C}_{2v}^{12}$ (Nr. 36 der Int. Tab.)

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 26 standardisierten Pulverreflexen:

$$a = 1780.2 \pm 0.5 \text{ pm}$$

$$b = 1346.7 \pm 0.2 \text{ pm}$$

$$c = 1190.4 \pm 0.2 \text{ pm}$$

Volumen der Elementarzelle: $2853.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Zahl der Formeleinheiten: 8

Dichten: $d_{\text{pyk}} = 4.05 \text{ gcm}^{-3}$

$d_{\text{rö}} = 4.20 \text{ gcm}^{-3}$

Die Diffraktometermessung erfolgte an einer parallel $[001]$ aufgeklebten Nadel mit folgenden Abmessungen:

$0.075 \times 0.010 \times 0.012 \text{ cm}^3$. Bei einem linearen Massenschwächungskoeffizienten von 196 cm^{-1} ergeben sich

$\mu \cdot r_{\text{min}} = 1.9$ und $\mu \cdot r_{\text{max}} = 15.0$.

Innerhalb des Scanbereiches wurde der Peak mit $0.1^\circ/\text{sec}$ durchfahren, und die Konstanten a und b für die Berechnung der Scanbreite lagen bei 0.9° bzw. 0.2° . Insgesamt wurden in 4 Oktanten im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ die Intensitäten von 4998 Reflexen (maximale Scanzahl 6) bestimmt. Da zunächst Zweifel an der B-Zentrierung bestanden, wurde ein primitives Translationsgitter vermessen, so daß nahezu die Hälfte der Reflexe (2299) symmetrieverboten waren. Bei der Mittelung in der zentrischen Raumgruppe Bbmm (Standardaufstellung Cmc $\bar{m}$) wurde ein Datensatz von 630 unabhängigen Reflexen erzeugt, von denen 91 kleiner als die dreifache Standardabweichung σ waren.

Nachdem die Verfeinerung ergab, daß die Struktur azentrisch war, wurde unter Wegfall der Mittelung über das Friedel-Paar ein Datensatz mit 1163 Reflexen erhalten.

3.3.3.2.. Modellfindung und Verfeinerung

Aus der PATTERSON-Synthese wurden zwei Schweratommodelle nach dem analytischen Verfahren ermittelt und danach aufgrund der E-Statistik in der zentrischen Raumgruppe Bmmm least-squares-Rechnungen durchgeführt.

Tab. 3.10: E-Statistik für $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\sin \theta/\lambda$	R.M.S. (E)	MEAN ABS (E^2-1)	effective N
0.0	0.0	0.0	0.0
0.07	0.645	0.770	7.7
0.14	0.911	1.248	32.1
0.21	0.976	1.409	64.3
0.28	0.988	1.410	113.0
0.35	0.993	1.303	170.1
0.42	1.025	1.341	123.5
0.49	1.0	1.106	84.7
0.56	1.0	1.126	34.6
0.63	0.0	0.0	0.0

Pt besetzt im ersten Modell die Lage 8g auf einer Spiegelebene mit den Koordinaten $x \approx 0.125$, $y = 0.25$, $z \approx 0.23$. Im zweiten Modell gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Pt-Atome auf 4c (2mm) mit den Koordinaten $x \frac{1}{4} 0$ bzw. $x' \frac{1}{4} \frac{1}{2}$, wobei $x \approx x' \approx \frac{1}{8}$.

In beiden Fällen waren die Iodatome der FOURIER-Synthese zu entnehmen; die Strukturmodelle erschienen plausibel und stimmten in den Koordinationsverhältnissen praktisch überein. Aber bei der Verfeinerung beider Modelle mit anisotropen Temperaturfaktoren sank der R-Wert nie unter 11 %. Zwar lagen die Standardabweichungen der Ortsparameter und auch die Atomabstände in den erwarteten Bereichen, ein Teil der U-Werte war jedoch viel zu groß bzw. zu klein. Daraufhin wurden die beiden Strukturvorschläge auf die azentrischen Untergruppen $Bb2$ und $Bb2_1$ übertragen, wobei sich vier unterschiedliche Modelle ergaben.

Isotrope bzw. anisotrope Verfeinerung eines dieser Modelle führte schließlich in der Raumgruppe $Bb2_1$ mit allen Schweratomen zu $R = 0.1076$ bzw. $R = 0.0795$. Die folgende Differenzen-FOURIER-Synthese zeigte dann die noch gesuchten Sauerstoff- und Stickstoffatome. Erwartungsgemäß konnten die Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden. In einer Least-Squares-Rechnung mit isotropen Temperaturfaktoren sank der R-Wert auf 5.01 %; die anisotrope Verfeinerung der Parameter aller Atome konvergierte bei $R = 0.0478$. Bei einer Vergleichsrechnung mit dem azentrischen Datensatz

(1163 Reflexe) fiel der R-Wert geringfügig auf 4.72 %.

Anschließend wurden die Gewichte verfeinert

$\chi^2 G = k / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-5} \cdot F^2)$ mit $k = 0.5086$ und

eine Extinktionskorrektur

$\chi^2 F^* = F(1 - 0.001 \cdot X \cdot F^2 / \sin \theta)$ mit $X = 2 \cdot 10^{-5}$ und

durchgeführt. Dabei stieg der R-Wert zwar auf 5.58 %, die Ortsparameter und Temperaturfaktoren erfuhren

gegenüber der Verfeinerung mit dem zentrischen Datensatz keine relevanten Veränderungen, während die Standardabweichungen erheblich kleiner wurden.

Die Atomkoordinaten, die anisotropen Temperaturfaktoren und die wichtigsten Abstände und Winkel nach Abschluß der letzten Verfeinerung mit dem azentrischen Datensatz sind in den Tabellen 3.11 - 3.13 aufgelistet.

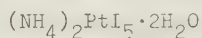
Tab. 3.11: Atomkoordinaten des $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	x		y		z	
Pt1	0.1248	1	0.25		0.0	
Pt2	0.1254	2	0.2502	3	0.5	
I1A	0.1325	3	0.0512	4	0.0	
I1B	0.1324	3	0.0547	3	0.5	
I2A	0.2739	2	0.2628	5	0.0	
I2B	0.2737	2	0.2625	5	0.5	
I3A	0.4780	2	0.2389	5	0.0	
I3B	0.4766	2	0.2375	5	0.5	
I4A	0.1188	3	0.4463	4	0.5	
I4B	0.1178	3	0.4461	4	0.0	
I5	0.1249	3	0.2499	4	0.2349	2
O1	0.4137	16	0.3772	24	0.7404	18
O2	0.1783	18	0.6276	30	0.7542	22
N1	0.5165	20	0.5492	33	0.7522	19
N2	0.2622	28	0.4493	43	0.7516	28

Ein Vergleich der Ortskoordinaten ergibt, daß beim Schweratommodell für die quadratischen PtI_4 -Einheiten (Pt1, Pt2, I1-I4) die Abweichung gegenüber der zentrosymmetrischen Anordnung in der Raumgruppe Bbmm außerordentlich gering ist, meist sogar kleiner als die Standardabweichung. Lediglich beim verknüpfenden Iodatome 5 ist die Abweichung im z-Parameter, d.h. in

Richtung der Oktaederkette, mit 17.9 pm relativ groß. Diesem Befund entsprechend wurde bei der E-Statistik (siehe Seite 36) das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Struktur vorgetäuscht. Nur für die NH_4^+ -Gruppen und das Solvatwasser, d.h. für 12 % der Elektronendichte, wird die zentrosymmetrische Anordnung gestört.

Tab. 3.12: Anisotrope Temperaturfaktoren des



Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
	U_{12}		U_{23}			
	U_{13}					
Pt1	0.0243	11	0.0255	11	0.0178	8
	0.0000	14	0			
	0					
Pt2	0.0265	12	0.0235	11	0.0194	8
	0.0024	14	0			
	0					
I1A	0.0427	29	0.0396	27	0.0763	32
	0.0028	30	0			
	0					

Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
	U_{12}		U_{23}			
	U_{13}					
I1B	0.0752	32	0.0114	18	0.0085	17
	0.0004	28	0			
	0					
I2A	0.0303	26	0.0554	35	0.0297	21
	-0.0064	27	0			
	0					
I2B	0.0352	27	0.0560	36	0.0298	21
	-0.0040	28	0			
	0					
I3A	0.0271	27	0.0521	34	0.0431	24
	0.0070	26	0			
	0					
I3B	0.0246	26	0.0606	35	0.0443	24
	-0.0013	27	0			
	0					
I4A	0.0450	30	0.0346	26	0.0863	34
	0.0098	30	0			
	0					

Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
	U_{12}		U_{23}			
	U_{13}					
I4B	0.0756	35	0.0177	21	0.0189	20
	0.0035	30	0			
	0					
I5	0.0437	10	0.0514	10	0.0824	18
	-0.0074	7	0.0063	30		
	0.0017	17				
O1	0.0754	87	0.0656	81	0.0283	79
	0.0030	83	0.0215	81		
	0.0134	81				
O2	0.0904	90	0.0897	89	0.0886	91
	-0.0260	88	-0.0066	88		
	-0.0172	88				
N1	0.0509	85	0.0516	81	0.0359	80
	0.0135	80	-0.0064	90		
	-0.0028	84				
N2	0.0911	92	0.0842	92	0.0851	92
	0.0000	90	0.0071	95		
	0.0002	89				

Tab. 3.13: Abstände und Winkel im $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Pt1-I1A	267.9(5) pm	Pt2-I1B	263.4(6) pm
Pt1-I2A	266.0(5) pm	Pt2-I2B	264.5(5) pm
Pt1-I3B	264.3(5) pm	Pt2-I3A	262.8(5) pm
Pt1-I4B	264.2(5) pm	Pt2-I4A	264.2(7) pm
Pt1-I5	279.5(3) pm	Pt2-I5	315.5(3) pm
I1A-I2A	380.1(8) pm	I1B-I2B	376.2(7) pm
I1A-I5	387.1(5) pm	I1B-I3A	370.1(6) pm
I1A-I3B	374.0(6) pm	I2B-I3B	362.7(6) pm
I2A-I3A	364.7(6) pm	I2B-I4A	370.4(7) pm
I2A-I4B	371.6(7) pm	I3B-I4B	376.8(6) pm
I2A-I5	385.7(5) pm	I3B-I5	384.8(5) pm
I3A-I4A	375.2(6) pm		
I5-I4B	384.8(5) pm		
O1-N1	295.4(52) pm	N2-O1-N1	108.4(17) ^o
O1-N2	286.9(59) pm	O1-N1-O2	148.2(24) ^o
O2-N1	306.8(58) pm	N1-O2-N2	101.7(17) ^o
O2-N2	282.7(68) pm	O2-N2-O1	141.6(23) ^o
N1-I1A	400.5(44) pm	N2-I1A	378.9(45) pm
N1-I1B	396.6(46) pm	N2-I1B	377.8(44) pm
N1-I3A	390.2(45) pm	N2-I2A	388.4(46) pm
N1-I3B	393.0(45) pm	N2-I2B	391.5(45) pm
N1-I4A	373.2(40) pm	N2-I4A	393.5(41) pm
N1-I4B	376.6(41) pm	N2-I4B	391.7(41) pm
N1-I5	369.8(37) pm	N2-I5	363.3(35) pm

01-I1A	378.8(23) pm	02-I2A	363.1(31) pm
01-I1B	399.1(23) pm	02-I2B	354.7(32) pm
01-I3A	378.4(25) pm	02-I4A	402.8(33) pm
01-I3B	360.2(26) pm	02-I4B	396.0(33) pm
01-02	373.8(35) pm	02-I5	387.7(27) pm
I1A-Pt1-I2A	90.8(2) ⁰	I1B-Pt2-I2B	90.9(2) ⁰
I2A-Pt1-I4B	89.0(2) ⁰	I2B-Pt2-I4A	89.0(2) ⁰
I3B-Pt1-I4B	90.9(2) ⁰	I3A-Pt2-I4A	90.8(2) ⁰
I3B-Pt1-I1A	89.1(2) ⁰	I3A-Pt2-I1B	89.3(2) ⁰
I1A-Pt1-I5	90.0(1) ⁰		
I2A-Pt1-I5	90.0(1) ⁰		
I4B-Pt1-I5	90.0(1) ⁰		
I3B-Pt1-I5	90.0(1) ⁰		

3.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

$(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unterscheidet sich, wie schon erwähnt, in auffälliger Weise von den Pentaiodoplatinaten des Kalium und des Rubidium. Ungewöhnlich ist vor allem das Auftreten zweier kristallographisch verschiedener Platinatome. Bei allen drei Verbindungen sind die nahezu oktaedrischen PtI_6 -Baugruppen über zwei gemeinsame Spitzen zu Oktaederketten verknüpft. Während jedoch bei den Alkalikomplexen erst durch die statistische Besetzung einer achtzähligen Lage eine Folge von PtI_6 -Oktaedern mit Pt(IV) und PtI_4 -Quadraten mit Pt(II) gebildet wird,

kann bei der Ammoniumverbindung eindeutig zwischen Pt(IV) und Pt(II) unterschieden werden. Außerdem sind hier die Oktaederketten praktisch linear, bei den beiden anderen Iodokomplexen hingegen sind die Ketten um ca. 4.4° gegen die b-Achse gekippt.

Im $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liegen die beiden Platinatome (Punktlage 4a) zwar auf den Spiegelebenen in $z = 0$ bzw. 0.5 fast genau übereinander; während man aber bei Pt1 von einer oktaedrischen Iod-Umgebung sprechen kann (6 Pt-I im Bereich 264-279 pm), besitzt Pt2 als nächste Nachbarn nur vier Iodatome (ca. 264 pm), die ein wenig verzerrtes Quadrat bilden. I5 ist mit 315 pm um etwa 50 pm weiter entfernt und kann somit nicht mehr zur ersten Koordinationssphäre von Pt2 gerechnet werden.

Zwischen den in $\angle 001_7$ -Richtung alternierenden PtI_6 -Oktaedern und PtI_4 -Quadraten verlaufen in $\angle 100_7$ -Richtung Zick-Zack-Ketten aus Sauerstoff- und Stickstoffatomen (...O1-N1-O2-N2...). Die Atome innerhalb einer Kette sind über asymmetrische Wasserstoffbrücken^{57,58)} miteinander verbunden, während zwischen den verschiedenen Ketten keine Wechselwirkungen mehr

bestehen (Abstand ca. 374 pm). Die Stickstoffatome besetzen trigonal-prismatische Lücken, die Koordination wird durch die vor 3 Seitenflächen liegenden Sauerstoffatome O1 und O2 sowie das Iodatome 5 auf neun erweitert.

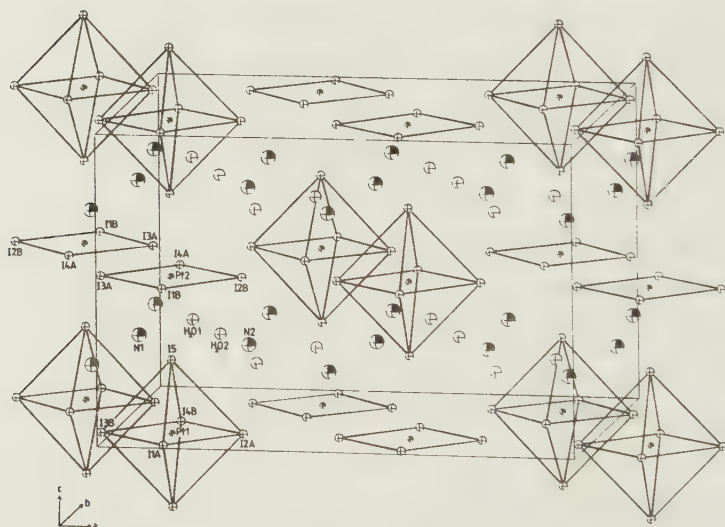


Abb. 3.5: Elementarzelle des $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4. Iodoplatinate des Hydrazin

4.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei den Versuchen, die von MROZEK mit $\text{Li}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ bzw. $\text{Na}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ beschriebenen Phasen darzustellen und ihre stöchiometrische Zusammensetzung und Struktur zweifelsfrei zu bestimmen, traten überraschende Ergebnisse auf.

Zunächst wurde analog MROZEK Hexachloroplatinwasserstoffsäure mit einem Überschuß Hydrazinhydrochlorid reduziert und mit einer gesättigten Lithiumiodid- bzw. Natriumiodidlösung versetzt. Dabei färbte sich die vorher orange-gelbe Lösung sofort tiefrot. Die Kristallisierschale wurde mit einem Uhrglas bedeckt, um den Verdunstungsvorgang zu verlangsamen und somit eine bessere Kristallbildung zu erreichen. Im Laufe der Umsetzung konnte das Auftreten zweier Kristallsorten beobachtet werden:

Zunächst fielen nach 24 Stunden dünne, bronzefarbene Nadeln von 0.5 bis 1.0 mm Länge aus, von denen abdekantiert wurde. Die mit roter Farbe leicht in Wasser löslichen Kristalle ließen sich noch 5-7 Tage lang abtrennen.

Die anschließenden Fraktionen enthielten dann immer mehr bronzefarbene, leicht verzerrte Oktaeder, die ebenfalls gut wasserlöslich sind.

Diese Ergebnisse decken sich mit denen MROZEK's, der sich nur mit den oktaedrischen Kristallen näher beschäftigte und sie als $\text{Li}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ bzw.

$\text{Na}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ charakterisierte.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun sowohl die Oktaeder als auch die Nadeln gründlich untersucht. Die dazu notwendigen Kristalle mußten mit großem Zeitaufwand unter dem Mikroskop mühsam einzeln aussortiert und mechanisch von Alkaliiodidaufwachsungen gereinigt werden, weshalb nur relativ geringe Substanzmengen zur Verfügung standen.

4.2. Untersuchungen der oktaedrischen Kristalle von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$

4.2.1. IR-Spektren

Von den einzelnen Fraktionen der mit Filterpapier getrockneten Oktaeder wurden IR-Spektren angefertigt.

In allen Aufnahmen sind bei ca. 3400 cm^{-1} die $\nu(\text{N-H})$, bei ca. 1500 cm^{-1} die $\delta(\text{H-N-H})$ - und bei 1000 cm^{-1} die $\gamma(\text{NH}_2)$ -Schwingungen zu finden.

4.2.2. Thermogravimetrische Untersuchungen

10 Messungen lieferten folgendes Ergebnis:

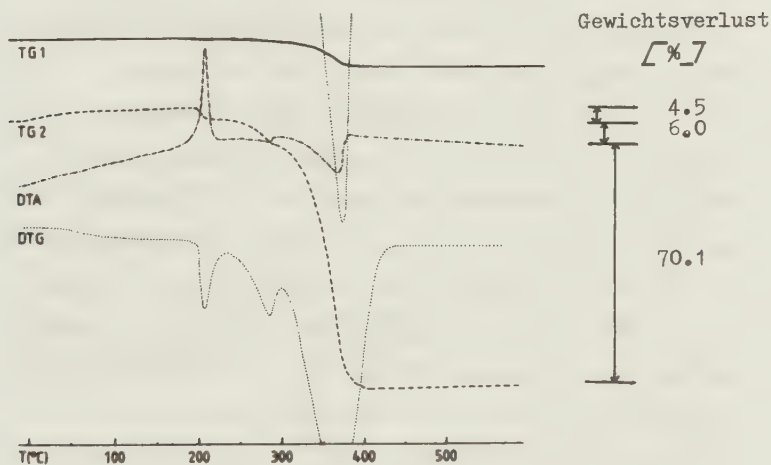


Abb. 4.1: Thermogramm der oktaedrischen Kristalle

Bei 210°C zersetzt sich die Verbindung irreversibel und exotherm (Gewichtsverlust ca. 4.5 %). Auf der Pulveraufnahme des Abbauprodukts können Pt , NH_4I und $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ identifiziert werden. NH_4I ist bei 290°C vollständig absublimiert (gesamter Gewichtsverlust 10.5 %). Die Guinieraufnahme zeigt jetzt

nur noch die Interferenzlinien von Pt und $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$. Bis 355°C zerfällt auch $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ und es bleibt nur noch Pt (19.4 %) zurück. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Aussagen MROZEK's, denn bei keinem der Thermogramme blieb jemals LiI bzw. NaI neben Pt zurück. Daraus kann nur gefolgert werden, daß die Oktaeder keine Li- bzw. Na-Atome enthalten. Die von MROZEK festgestellten Alkaliiodidrückstände stammten offensichtlich aus Aufwachsungen, von denen die Oktaeder nur unvollständig befreit worden waren. Auch D. KAMMERER ²⁵⁾, der die Struktur des " $\text{Na}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ " aufklären wollte, gelang es nicht, in der Differenzen-FOURIER-Synthese ein Na-Atom zu finden. Hinzu kamen wegen des schlechten Datensatzes große Schwierigkeiten bei der Fixierung der Hydraziniumkationen, so daß die Strukturbestimmung abgebrochen wurde. Um einwandfrei zu beweisen, daß es sich bei den Oktaedern um eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ (Platingehalt 19.08 %) handelt, wurde H_2PtCl_6 mit einem Überschuß an wässriger HI zu Hexaiodoplatinwasserstoffsäure umgesetzt. Aus dieser fiel bei Zugabe von Hydrazinhydrochlorid ein schwarzes Pulver aus, dessen Guinieraufnahme mit der der Oktaeder identisch war. Die angegebene Zusammensetzung mit $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ kann damit als gesichert gelten.

Zur endgültigen Klärung des strukturellen Aufbaus dieser Verbindung wurde eine neue Diffraktometermessung durchgeführt.

4.2.3. Strukturbestimmung

4.2.3.1. Kristalldaten und Datensatz

Formelgewicht: 1022.5

Habitus: verzerrte Oktaeder

Raumgruppe: $Pmn - D_{2h}^{12}$ (Nr. 58 der Int. Tab.)

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 21 standardisierten Pulverreflexen:

$$a = 889.2 \pm 0.6 \text{ pm}$$

$$b = 1026.4 \pm 1.2 \text{ pm}$$

$$c = 801.2 \pm 0.9 \text{ pm}$$

Volumen der Elementarzelle: $731.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Zahl der Formeleinheiten: 2

Dichten: $d_{\text{pyk}} = 4.62 \text{ gcm}^{-3}$

$$d_{\text{rö}} = 4.64 \text{ gcm}^{-3}$$

Zur Messung am Diffraktometer gelangte ein leicht verzerrter Oktaeder mit Kantenlängen von ca. 0.01 cm. Mit

einem linearen Massenschwächungskoeffizienten

$\mu = 211 \text{ cm}^{-1}$ errechnen sich $\mu \cdot r_{\min} = 2.1$ und
 $\mu \cdot r_{\max} = 3.0$.

Für die Scanbreite ($a + b \tan \theta$) galt $a = 0.7^\circ$ und
 $b = 0.2^\circ$, die Meßgeschwindigkeit betrug $0.15^\circ/\text{sec}$.

Im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ wurden in 4 Oktanten insgesamt 3157 Reflexe (maximale Scanzahl 6) gemessen.

484 Reflexe wurden aufgrund systematischer Auslösungen mit $F_0 = 0$ eliminiert. So verblieben nach der Mittelung noch 701 unabhängige Reflexe.

4.2.3.2. Modellfindung und Verfeinerung

Das PATTERSON-Bild bestätigte das Schweratommodell von KAMMERER. Danach liegt das Platinatom auf 000 im Zentrum eines Oktaeders, dessen Ecken von 3 kristallographisch verschiedenen Iodatomen gebildet werden. Isotrope bzw. anisotrope Least-Squares-Verfeinerung dieses Modells führte zu R-Werten von 13.87 % bzw. 5.95 %. Die folgende Differenzen-FOURIER-Synthese lieferte nur ein Maximum auf einer allgemeinen achtzähligen Lage, das dem Stickstoff zugeordnet wurde.

Die Wasserstoffionen konnten nicht lokalisiert werden. Aufgrund der Äquivalenz der Stickstoffatome muß jedoch eine statistische Verteilung der Protonen angenommen werden. Bei der Verfeinerung mit allen Atomen fiel der R-Wert auf 4.36 %. Anschließend wurden die Gewichte $\lceil G = k/(\sigma^2(F) + 0.00001 \cdot F^2) \rceil$ mit $k = 0.5121$ verfeinert und eine Extinktionskorrektur $\lceil F^* = F(1 - 0.001 \cdot X \cdot F^2 / \sin \theta) \rceil$ mit $X = 4.9 \cdot 10^{-4}$ durchgeführt.

Das führte zu einer nochmaligen Verbesserung des R-Wertes auf 3.97 %. Außerdem wurden die Standardabweichungen bis zu 100 % kleiner. Die Parameter der Schweratome erfuhren keine relevante Änderung, jedoch wurde der N-N-Abstand von 140.4 pm auf 129.0 pm verkürzt.

Dieses Ergebnis erschien jedoch chemisch nicht sinnvoll, so daß auf systematische Fehler im Datensatz geschlossen werden kann. Die Verfeinerung wurde deshalb erneut durchgeführt, wobei durch Kopplung der N-Atome der Abstand $d(N-N)$ im Bereich 140 ± 2 pm fixiert wurde. Bei einem R-Wert von 4.05 % trat Konvergenz auf; der N-N-Abstand wurde hierbei zu 139.2(13) pm berechnet. Er liegt damit im Bereich der aus der Literatur für Hydraziniumverbindungen bekannten Werte 59-62).

Den Tabellen 4.1 - 4.3 sind die Atomkoordinaten, die anisotropen Temperaturfaktoren und die wichtigsten Abstände und Winkel zu entnehmen.

Tab. 4.1: Atomkoordinaten des $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ mit Standardabweichungen

Atom	Punktlage	x	y	z
Pt	2a	0	0	0
I1	4e	0.2993 1	0	0
I2	4g	0	0.1663 1	0.2547 1
I3	4g	0	0.1941 1	0.7795 1
N	8h	0.3218 15	0.0575 7	0.5461 14

Tab. 4.2: Anisotrope Temperaturfaktoren von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$

Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
	U_{12}		U_{23}			
	U_{13}					
Pt	0.0284	4	0.0354	4	0.0217	4
	0		-0.0006	3		
	0					
I1	0.0301	5	0.0953	9	0.0594	7
	0		0.0051	5		
	0					
I2	0.0783	8	0.0501	6	0.0332	5
	0		-0.0119	4		
	0					
I3	0.0700	7	0.0470	5	0.0349	5
	0		0.0089	4		
	0					
N	0.1195	28	0.1022	28	0.0961	27
	-0.0192	27	-0.0061	27		
	0.0249	27				

Tab. 4.3: Abstände im $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$

Pt-I1	266.1(1) pm	I1-I2	376.3(1) pm
Pt-I2	266.0(1) pm	I1-I3	376.4(1) pm
Pt-I3	266.3(1) pm	I2-I3	370.9(1) pm
		I2-I3	381.8(1) pm
N-N	139.2(20) pm (intramolekular)		
N-N	316.8(20) pm (intermolekular)		
N-N	346.1(20) pm (intermolekular)		

N-I-Abstände sind bis 400 pm angegeben:

N-I1	369.0(16) pm
N-I2	365.2(14) pm, 385.8(14) pm 400.1(14) pm
N-I3	368.4(11) pm, 369.4(11) pm

4.2.3.3. Diskussion

Die Struktur des Bishydrazinium-hexaiodoplatinats(IV) besteht aus isolierten PtI_6^{2-} -Einheiten und Hydraziniumkationen, von denen jeweils zwei der hantelförmigen Kationen über eine Spiegelebene in der bc-Ebene miteinander gekoppelt sind.

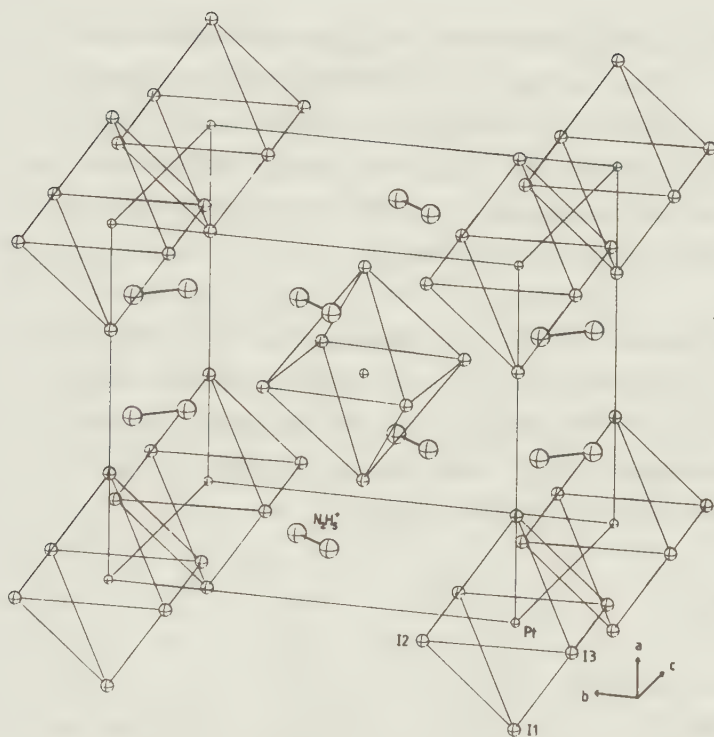


Abb. 4.2: Ortepdiagramm der Elementarzelle des

$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ mit $a = 889.2 \text{ pm}$,

$b = 1026.4 \text{ pm}$, $c = 801.2 \text{ pm}$

Jedes Pt-Atom (Punktsymmetrie $\frac{2}{m}$) wird oktaedrisch von 6 Iodatomen umgeben, dabei sind die Abweichungen von der Idealgestalt eines regulären Oktaeders nur unwesentlich (Tab. 4.3). Die nahezu identischen Pt-I-Abstände entsprechen den bei Platiniodiden und Hexaiodoplatinaten bekannten Werten.

Unverkennbar ist die enge Verwandtschaft des $(N_2H_5)_2PtI_6$ mit dem K_2PtCl_6 -Typ, wie die Anordnung der PtI_6 -Oktaeder zeigt. Ein Vergleich der orthorhombischen Gitterabmessungen mit den Erwartungswerten für die kubische Phase soll dies verdeutlichen.

Es gilt:

orthorhombisch	kubisch			
$[100]$	$= [100]$	$a_{rh} \sim a_{kub}$	$= 1135.1$ pm	
$[010]$	$= [011]$	$b_{rh} \sim \frac{1}{2} a_{kub} \sqrt{2}$	$= 802.6$ pm	
$[001]$	$= [01\bar{1}]$	$c_{rh} \sim \frac{1}{2} a_{kub} \sqrt{2}$	$= 802.6$ pm	

Gegenüber einer K_2PtCl_6 -Anordnung ist die Elementarzelle des $(N_2H_5)_2PtI_6$ also in a-Richtung stark gestaucht (ca. 22 %) und in b-Richtung extrem gedehnt (ca. 28 %), während die c-Richtung gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt.

Diese Verzerrung kann jedoch ohne weiteres durch den Platzbedarf der Hydraziniumkationen erklärt werden. Das Stapeln der N-N-Hanteln längs $[100]$ führt erwartungsgemäß zur Stauchung der a-Achse, und für die Vergrößerung der $[010]$ -Achse ist die Ausrichtung der Hanteln längs der b-Achse (Winkel zwischen b-Achse und Hydraziniumkationen ca. 32°) verantwortlich. Abb. 4.3 soll dies veranschaulichen.

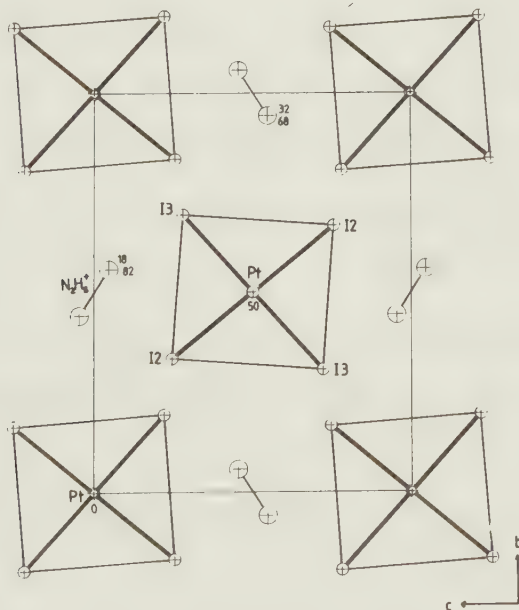


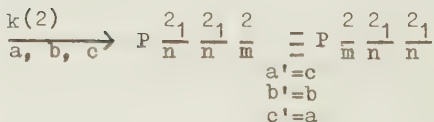
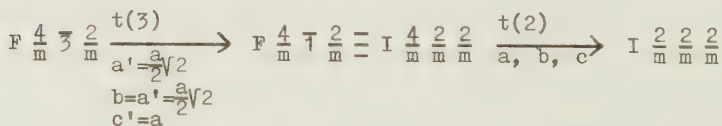
Abb. 4.3: Projektion der Struktur des $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ auf die bc-Ebene

Aus diesem Grund besitzen die Hantelmittelpunkte nicht mehr 12 äquidistante Nachbarn wie das K im K_2PtCl_6 -Typ, sondern die Abstände der nächsten 10 Iodatome variieren im Bereich von 386.8 - 429.0 pm. Nicht mehr zur Koordination tragen die folgenden Nachbarn bei, nämlich zwei Pt-Atome in 492.3 pm Entfernung.

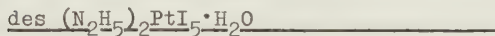
Die kürzesten N-I-Abstände liegen bei 365.2 pm; sie sind im Hinblick auf die Diskussion von schwachen N-H...I-Bindungen zu lang.

Die Struktur des $(N_2H_5)_2PtI_6$ ist demnach als eine Einlagerung von N_2H_5 -Kationen in ein Gerüst von PtI_6 -Oktaedern aufzufassen, während beim K_2PtCl_6 -Typ die Kationen K^+ und die Anionen Cl^- gemeinsam eine kubisch dichteste Packung bilden.

Die oben beschriebenen strukturellen Zusammenhänge lassen sich auch durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen darstellen. Es bestehen folgende Beziehungen:



4.3. Untersuchung der bronzefarbenen Nadeln



4.3.1. IR-Spektren

Die IR-Spektren sind im kurzwelligen Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} mit denen des $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ identisch. Die ν (N-H)-Schwingungen sind bei ca. 3400 cm^{-1} , die δ (H-N-H) bei ca. 1500 cm^{-1} und die γ (NH_2) bei ca. 1000 cm^{-1} zu finden. Bei den Nadeln handelt es sich also um ein weiteres hydrazinhaltiges Iodoplatinat.

4.3.2. Thermogravimetrische Untersuchungen

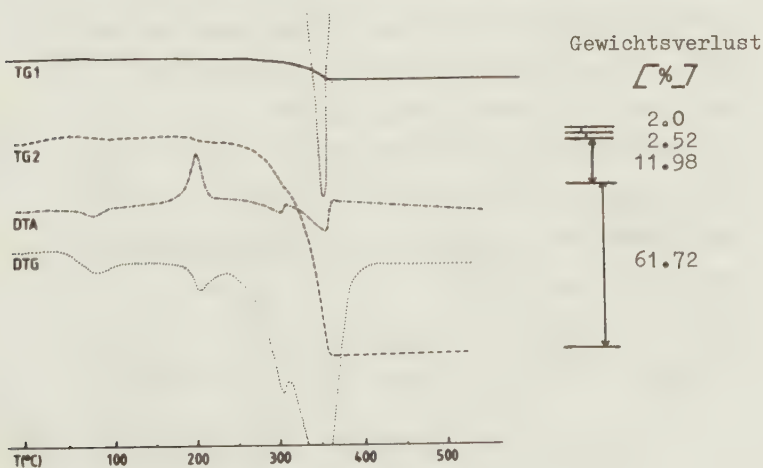


Abb. 4.4: Thermogramm der Nadeln

Alle angegebenen Meßwerte verstehen sich als Mittelwerte aus 7 Messungen. Anhand von Abbauverhalten und Röntgenpulveraufnahmen der Zwischenprodukte konnte die Verbindung als $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden. Bei 85°C tritt ein endothermer Gewichtsverlust von ca. 2.0 % auf. Dieser Wert liegt dem theoretischen Wassergehalt von 1.97 % sehr nahe. Das sehr linienreiche Pulverdiagramm des Abbauproduktes zeigt die Entstehung einer nicht zu identifizierenden Zwischenverbindung an, die bei 200°C unter exothermer Reaktion 2.52 % ihres Gewichts (Gesamtverlust 4.52 %) verliert. Auf der Guinieraufnahme lassen sich nun die Reflexe von NH_4I , Pt und $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ deutlich unterscheiden. Bis 290°C sublimiert dann NH_4I ab, und der Gesamtgewichtsverlust beträgt jetzt 16.5 %. Beim weiteren Erhitzen zersetzt sich dann auch $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ und zurück bleiben bei 355°C als reiner Glührückstand 21.78 % Pt (theoretisch 21.35 %). Ein Vergleich mit Kapitel 4.2.2. zeigt, daß die Abbauprodukte von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ ab 200°C identisch sind.

4.3.3. Strukturbestimmung

4.3.3.1. Kristalldaten und Datensatz

Formelgewicht: 913.6

Habitus: Nadeln

Raumgruppe: Pnam - D_{2h}^{16} (Nr. 62 der Int. Tab.)

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 33 standardisierten
Pulverreflexen:

$$a = 1300.1 \pm 0.6 \text{ pm}$$

$$b = 896.5 \pm 0.8 \text{ pm}$$

$$c = 1212.1 \pm 0.7 \text{ pm}$$

$$\text{Volumen der Elementarzelle: } 1412.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

Zahl der Formeleinheiten: 4

$$\text{Dichten: } d_{\text{pyk}} = 4.26 \text{ gcm}^{-3}$$

$$d_{\text{rö}} = 4.29 \text{ gcm}^{-3}$$

Zur Messung am Einkristalldiffraktometer wurde eine Nadel mit den Abmessungen $0.005 \times 0.007 \times 0.065 \text{ cm}^3$ parallel $[001]$ aufgeklebt. Mit einem linearen Massenschwächungskoeffizienten $\mu = 198 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich $\mu \cdot r_{\text{min}} = 1.0$ und $\mu \cdot r_{\text{max}} = 16.3$.

Die Meßgeschwindigkeit innerhalb des Scanbereiches ($0.8 + 0.2 \tan\theta$) betrug $0.12^\circ/\text{sec}$.

Im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ lieferte die Intensitätsmessung in 4 Oktanten 4026 Reflexe. Bei einer maximalen Scanzahl von zwei stand nach der Mittelung für die Berechnung einer dreidimensionalen PATTERSON-Synthese ein Satz von 892 unabhängigen Reflexen zur Verfügung.

4.3.3.2. Modellfindung und Verfeinerung

Die Schweratome konnten auf analytischem Wege aus der PATTERSON-Synthese ermittelt werden. Dieses Modell ließ sich bis zu einem R-Wert 0.1056 verfeinern. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren konvergierte es bei $R = 7.72\%$. Die folgende Differenzen-FOURIER-Synthese zeigte 5 Maxima, die einem Sauerstoff- und vier Stickstoffatomen zugeordnet wurden. Erwartungsge-
mäß gelang es nicht, die Wasserstoffatome zu finden. Isotrope bzw. anisotrope Verfeinerung mit allen Atomen führte zu $R = 0.0486$ und 0.0478 .

Da aber der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N2A und N2B mit 128.9 pm für Hydraziniumkationen viel zu gering und daher chemisch nicht sinnvoll war, wurden in weiteren drei Cyclen Least-Squares-Rechnung

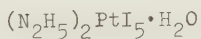
die N-N-Abstände in den Hydraziniumkationen im Bereich 142 ± 3 pm festgehalten. Dabei stieg der R-Wert geringfügig auf 4.83 %, die Parameter der Schweratome blieben jedoch unverändert. Die Ortsparameter der Stickstoffatome änderten sich zwar nur innerhalb der Standardabweichungen, die vorher aber sehr großen U_{33} -Werte (z.B. für N2A 0.1760) wurden bis zu 30 % kleiner.

In den Tabellen 4.4 - 4.6 sind die Ortsparameter, die anisotropen Temperaturfaktoren und die wichtigsten Abstände und Winkel angegeben.

Tab. 4.4: Ortsparameter des $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$

Atom	Punktlage	x		y		z	
Pt	4a	0		0		0	
I1	8d	0.2023	1	0.0211	3	0.9906	2
I2	8d	0.9891	2	0.2931	2	0.0206	2
I3	8d	0.0115	3	-0.0244	4	0.2780	3
N1A	4c	0.2141	28	0.7377	49	0.75	
N1B	4c	0.3177	29	0.7894	50	0.75	
N2A	4c	0.2054	37	0.2993	50	0.75	
N2B	4c	0.1325	36	0.4144	50	0.75	
O	4c	0.3771	27	0.0940	41	0.75	

Tab. 4.5: Anisotrope Temperaturfaktoren von



Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
	U_{12}		U_{23}			
	U_{13}					
Pt	0.0140	8	0.0227	9	0.0162	8
	-0.0011	6	-0.0004	7		
	-0.0006	6				
I1	0.0156	9	0.0545	14	0.0420	12
	-0.0018	9	-0.0073	11		
	0.0009	9				
I2	0.0375	11	0.0250	11	0.0363	12
	0.0013	8	-0.0005	9		
	-0.0006	9				
I3	0.0331	18	0.0337	19	0.0196	36
	0.0004	15	-0.0006	15		
	0.0018	14				
N1A	0.0507	99	0.0662	100	0.0918	101
	-0.0032	98	0			
	0					

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}
	U_{12}	U_{23}	
	U_{13}		
N1B	0.0607 100	0.0722 101	0.0904 102
	-0.0035 99	0	
	0		
N2A	0.0915 102	0.0793 102	0.1197 103
	0.0007 101	0	
	0		
N2B	0.0756 102	0.0792 102	0.1111 103
	0.0015 101	0	
	0		
O1	0.0545 95	0.0668 97	0.0805 98
	-0.0157 94	0	
	0		

Tab. 4.6: Abstände und Winkel im $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Pt-I1	263.9(2) pm	I1-Pt-I2	89.2(1)°
Pt-I2	264.2(2) pm	I1-Pt-I3	90.2(1)°
Pt-I3	270.4(3) pm	I2-Pt-I3	88.4(1)°
Pt-I3	338.0(3) pm		
I1-I2	370.8(3) pm		
I1-I2	375.9(3) pm		
I1-I3	376.6(3) pm		
I1-I3	379.0(3) pm		
I2-I3	376.0(3) pm		
I2-I3	380.0(3) pm		
I2-I2	375.2(4) pm		
I3-I3	67.8(6) pm		
N1A-N1B	142.5(27) pm		
N2A-N2B	140.1(27) pm		
N1A-N2B	308.5(68) pm		
N2A-O1	289.2(54) pm		
N1B-O1	283.6(64) pm		
N2B-O1	332.1(45) pm		

4.3.3.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Vergleicht man das Hydraziniumpentaiodoplatinat mit den vorher beschriebenen $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ und $Rb_2PtI_5 \cdot 2H_2O$, fallen nicht nur die sehr ähnlichen Gitterkonstanten auf. So liegt das Platinatom in allen Verbindungen auf identischen Plätzen. Dementsprechend besitzen die drei kristallographisch verschiedenen Iodatome vergleichbare Koordinaten. Aufgrund der unterschiedlichen Raumgruppen jedoch wird im $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$ von allen Halogenatomen die allgemeine achtzählige Lage (von I3 nur mit halbem Gewicht) belegt, während in der Kalium- bzw. Rubidiumverbindung zwei spezielle achtzählige Lagen (8e(2) und zweimal 8f(m), I3 auf 8f nur mit halbem Gewicht) besetzt werden. Auch beim $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$ alternieren wegen der unsymmetrischen Iod-Brücke (Pt-I: ~ 270 bzw. 338 pm) PtI_6 -Oktaeder und PtI_4 -Quadrate innerhalb der nichtlinearen Kette. Die abwechselnd gegenläufige Kippung der PtI_6 -Gruppen gegen die b-Achse liegt bei 4.6° .

Abb. 4.5 zeigt die Elementarzelle von $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$

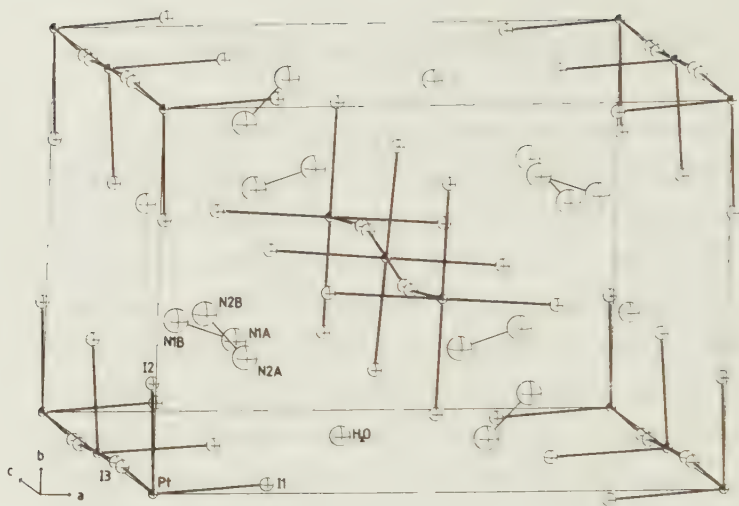
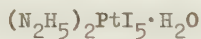


Abb. 4.5: Ortepdiagramm der Elementarzelle von



$a = 1300.1 \text{ pm}$, $b = 896.5 \text{ pm}$, $c = 1212.1 \text{ pm}$

Aus der Projektion der Elementarzelle von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf die ab -Ebene (Abb. 4.6) ist die Verwandtschaft mit der Struktur des $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deutlich zu erkennen. Zur besseren Übersicht ist auch noch einmal das entsprechende Ortepdiagramm der Kaliumverbindung abgebildet (Abb. 4.7).

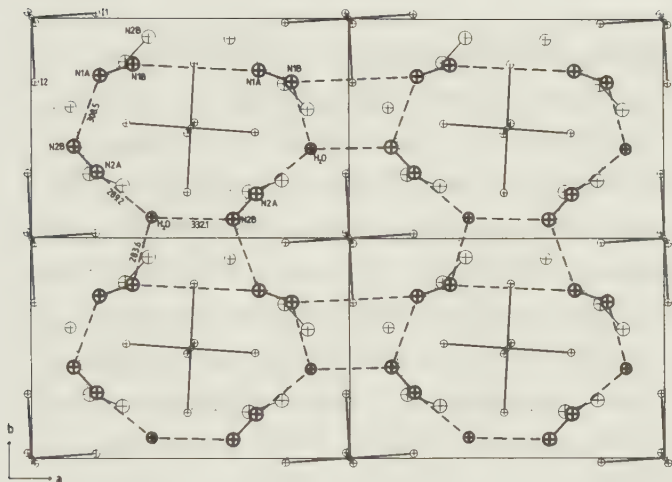


Abb. 4.6: Projektion der Struktur von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf die ab -Ebene. Die mit gestrichelten Linien verbundenen Atome liegen in $z = \frac{3}{4}$, die mit Punkten verbundenen in $z = \frac{1}{4}$.

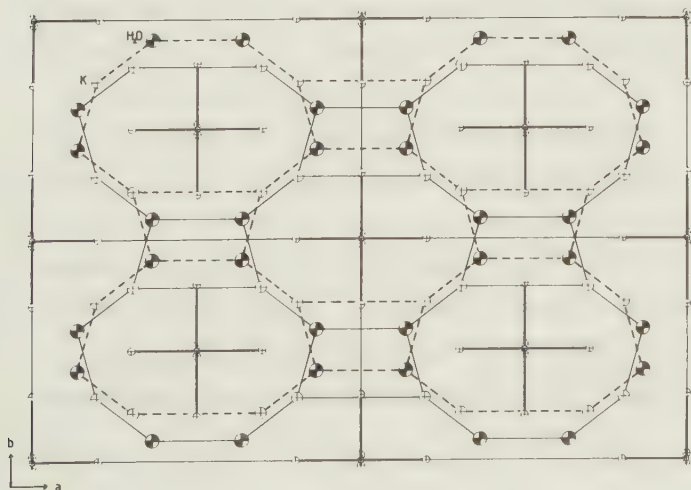


Abb. 4.7: Projektion der Elementarzelle von $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ längs c .

Beim Kaliumpentaiodoplatinat wird das aus 4- und 8-Ecken bestehende Netz von kristallographisch äquivalenten Kaliumionen und kristallographisch äquivalenten Wassermolekülen im Verhältnis 1:1 gebildet, während bei der Hydraziniumverbindung nur die Hälfte der H_2O -Positionen besetzt ist. Bei den K-Ionen wird ebenfalls nur die Hälfte der Lagen von hantelförmigen N_2H_5^+ -Gruppen (N1A-N1B) belegt. Die freibleibenden K- und H_2O -Plätze werden von der zweiten Hydraziniumgruppierung (N2A-N2B) besetzt, wobei das eine Stickstoffatom annähernd die Lage des Kations und das andere annähernd die Position des neutralen H_2O -Moleküls einnimmt.

Die Projektion auf die ab-Ebene zeigt auch sehr schön parallel $[010]$ verlaufende gewinkelte Ketten folgender Struktur:

O.....N2A-N2B.....N1A-N1B.....O usw. bzw.

O.....N1B-N1A.....N2B-N2A.....O usw.

Die O-N-Entfernungen liegen mit 283.6 bzw. 289.2 pm im Rahmen der aus der Literatur ⁵⁹⁻⁶¹⁾ bei asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindungen (276-301 pm) bekannten Werte. Auch der Kontaktabstand der Hydraziniumkationen

paßt mit 308.5 pm gut in den zwischen 294 und 315 pm liegenden Bereich für N-H.....N-Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Verknüpfung der Ketten untereinander erfolgt jeweils über das Wassermolekül und das Stickstoffatom N2B. Ihr Abstand beträgt jedoch schon 332.1 pm, so daß hier bestenfalls nur noch von einer schwachen N-H.....O-Wechselwirkung gesprochen werden kann.

Die nächsten Nachbarn der N- und O-Atome sind über 370 pm entfernt. Deshalb kann auf eine Diskussion von N-H-I- bzw. O-H-I-Bindungen verzichtet werden.

Das Auftreten zweier hydrazinhaltiger Iodoplatinate zeigt, daß bei der Verwendung von $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ als Reduktionsmittel Vorsicht geboten ist. Die Reaktion von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist zwar ein oft beschriebener Weg zur Darstellung von Pt(II)-Verbindungen; jedoch kann stets vorhandenes überschüssiges $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ unter Umständen in die entstehenden Produkte mit eingebaut werden.

5. Über Hexaiodoplatinate M_2PtI_6

5.1. Einleitung

Viele Hexahalogenometallate kristallisieren kubisch im K_2PtCl_6 -Typ, der mit dem Gittertyp des Perowskits eng verwandt ist. Von der allgemeinen Formel ABX_3 ausgehend, wobei A meist für Alkali- oder Erdalkalimetall, B für Nebengruppenmetall und X für Sauerstoff oder Halogen steht, bilden A und X eine geordnete, kubisch dichteste Packung. Die Atome B lagern sich in nur von Anionen begrenzten Oktaederlücken ein. Der K_2PtCl_6 -Typ unterscheidet sich hiervon dadurch, daß entsprechend der Formel $KPt_{0.5}Cl_3$ nur die Hälfte dieser Lücken besetzt werden. Aus der kubischen Packung der A- und X-Atome folgt, daß dieses Gitter nur stabil sein kann, wenn beide Atomsorten über vergleichbare Ionenradien verfügen. Daraus leitet sich die sogenannte "Perowskitbedingung" ab, wonach gelten muß:

$$r_A + r_X = t\sqrt{2} (r_B + r_X) \quad \text{mit } t \approx 1$$

Je ungünstiger das Verhältnis r_A/r_X ist, desto größer ist die zu erwartende Verzerrung des K_2PtCl_6 -Typs. Daß diese Aussage richtig ist, zeigt das von MROZEK und KAMMERER festgestellte unterschiedliche Verhalten

der Iodoplatinate, die in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden können:

- a) Die Hexaiodoplatinate der kleinen Kationen Li und Na sind nur als Hydrate zu erhalten. Die sehr schlecht kristallisierenden Komplexe müssen wegen ihres linienreichen Guinierdiagramms dem monoklinen oder triklinen Kristallsystem zugeordnet werden.
- b) Bei den isotypen wasserlöslichen K_2PtI_6 und Tl_2PtI_6 ²⁵⁾ ist die Gitterenergie für die Stabilisierung einer unverzerrten K_2PtCl_6 -Anordnung ebenfalls zu gering. Die kuboktaedrische Umgebung des Kations wird stark deformiert, da das Verhältnis r_K^+/r_I^- sehr ungünstig liegt. So sagte I.D. BROWN ⁶³⁾ aufgrund theoretischer Überlegungen für K_2TeI_6 eine triklinen Verzerrung voraus; S. SYOYAMA et al. ⁶⁴⁾ fanden bei der späteren Strukturaufklärung dieses Iodotellurats die monokline Raumgruppe $P \frac{2_1}{n}$.
- Da die Kristalle derartiger Komplexe stets verzwillingt anfallen, stoßen röntgenographische Untersuchungen auf große Schwierigkeiten. Deshalb werden oft an Pulvern Messungen durchgeführt, jedoch ist ihre Aussagekraft im Vergleich mit Einkristalluntersuchungen beschränkt. Dennoch konnte H. BOYSEN ⁶⁵⁾ mit Neutronenbeugung an

pulverförmigen Proben von K_2SnCl_6 sehr gut den Strukturwechsel dieser Phase von $Fm\bar{3}m$ (280 K) über $P\frac{4}{m}$ nc (265 K) zu $P\frac{2}{n}$ 1 (190 K) verfolgen.

- c) Bei den schwerlöslichen Hexaiodoplatinaten des NH_4 ⁶⁶⁾, Rb und Cs²⁵⁾ liegen die Radienverhältnisse Kation zu Anion sehr günstig, so daß diese drei Komplexe unverzerrt im K_2PtCl_6 -Typ kristallisieren.

Daneben gibt es gemischte Iodoplatinate der Zusammensetzung $M_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$ ($M = K, Rb$). Während die Komplexe mit den Kationen Rb/NH_4 unabhängig von deren Molverhältnis kubisch kristallisieren, tritt bei den Mischkristallen $K_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$ bei zu großem K-Anteil eine Verzerrung der K_2PtCl_6 -Anordnung auf. Das Pulverdiagramm dieser Phase ist im Muster mit dem des K_2PtI_6 identisch.

5.2. Natriumhexaiodoplatinat $Na_2PtI_6 \cdot 6H_2O$

Bei der Umsetzung von Hexachloroplatinwasserstoffsäure mit gesättigter Natriumiodidlösung kristallisieren bei Raumtemperatur nach ca. acht Wochen aus tiefroter Lösung metallisch glänzende Brocken (Kantenlänge bis zu 3 mm) aus. Die isolierten Kristalle geben die für ein mono-

klines oder triklines Kristallsystem typische, sehr linienreiche Pulveraufnahme. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten zwar auch durch hydrothermale Umsetzung nicht gewonnen werden, jedoch war genügend Substanz vorhanden, um genaue thermogravimetrische Messungen durchzuführen. Wie MROZEK richtig vermutete, handelt es sich bei der Verbindung um das von H. TOPSOE ⁶⁷⁾ erstmals beschriebene $\text{Na}_2\text{PtI}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

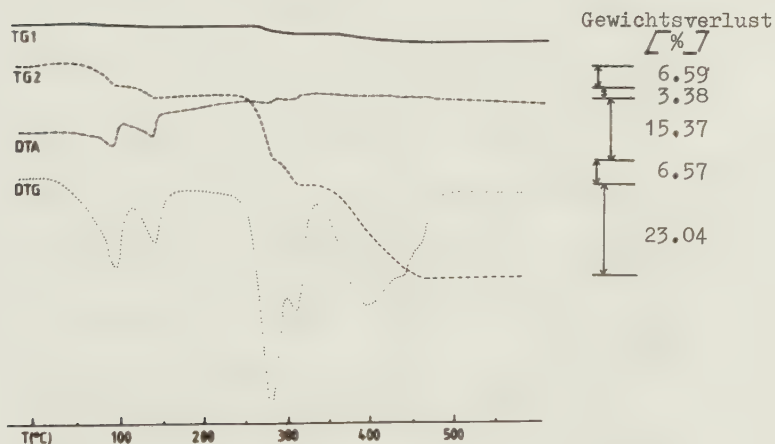


Abb. 5.1: Thermogramm von $\text{Na}_2\text{PtI}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Aufgrund des Übersichtsdiagramms wurden bei weiteren Messungen der Abbau jeweils nach den verschiedenen Stufen unterbrochen und Pulveraufnahmen angefertigt.

So war es möglich, die analytische Zusammensetzung der Verbindung zu bestätigen und die Abbauprodukte zu identifizieren. In der folgenden Übersicht sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

Tab. 5.1: Abbauverhalten von $\text{Na}_2\text{PtI}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Verbindung	Temp. [°C]	Gewichtsverlust [%]			
		gefunden		theoretisch	
		pro Stufe	gesamt	pro Stufe	gesamt
$\text{Na}_2\text{PtI}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					
↓	95	6.59	6.59	6.48	6.48
" $\text{Na}_2\text{PtI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "					
↓	140	3.38	9.97	3.24	9.72
" Na_2PtI_6 "					
↓	283	15.37	25.34	15.24	24.96
$2\text{NaI} + \frac{1}{3}\text{Pt}_3\text{I}_8$					
↓	310	6.57	31.91	7.62	32.58
$2\text{NaI} + \beta\text{-PtI}_2$					
↓	469	23.04	54.95	22.86	55.44
$2\text{NaI} + \text{Pt}$					

5.3. Kaliumhexaiodoplatinat

5.3.1. Vorbemerkung

Die ersten Strukturuntersuchungen am wasserlöslichen K_2PtI_6 wurden von D. NAKAMURA et al. ⁸⁾ mit NQR-Messungen durchgeführt. Aus dem Vorliegen von mindestens zwei, wahrscheinlich sogar drei kristallographisch verschiedenen Iod-Atomen schlossen die Autoren auf tetragonale oder noch niedrigere Symmetrie. Röntgenographische Untersuchungen unternahm erstmals MROZEK, der aus Filmdaten den prinzipiellen Aufbau der Verbindung klären konnte; eine Verfeinerung der Parameter gelang jedoch nicht. Es blieb dabei ungeklärt, ob das Scheitern der Verfeinerung auf das schlechte Kristallmaterial, auf zu große Fehler im visuell geschätzten Datensatz oder aber auf die Wahl der falschen Raumgruppe zurückzuführen war. Ähnliche Probleme traten bei der Untersuchung des isotypen Tl_2PtI_6 durch D. KAMMERER auf. Auch ihm war es nicht möglich, unverzwilligte Kristalle zu erhalten. Da aber Iodoplatinate im Hinblick auf das strukturelle Verständnis der Verzerrungsvarianten des K_2PtCl_6 -Typs von besonderem Interesse sind ⁶⁸⁾, sollte im Rahmen dieser Arbeit an neu gezüchteten, möglichst fehlerfreien Einkristallen eine Diffraktometermessung durchgeführt und die Struktur des K_2PtI_6 endgültig bestimmt werden.

5.3.2. Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung von K_2PtI_6 werden zu 250 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (482 mmol) 3 ml gesättigte KI-Lösung gegeben. In der klaren, tiefroten Lösung bilden sich beim sehr langsamen Einengen dunkelrote bis schwarze Oktaeder, die abfiltriert werden. Die Mutterlauge wird weiter vorsichtig eingengt, bis der Anteil des gleichzeitig kristallisierenden KI so groß wird, daß eine mechanische Abtrennung des Iodoplatinats Schwierigkeiten bereitet (Ausbeute 60-70 %). Zur Reinigung und besseren Kristallisation werden ca. 50 mg K_2PtI_6 7 Tage unter hydrothermalen Bedingungen bei $160^\circ C$ mit 1 ml iodhaltiger 57%iger HI umgesetzt. Die in H_2O mit roter Farbe leicht löslichen Oktaeder werden für weitere Untersuchungen unter dem Mikroskop aussortiert und mittels Guinieraufnahmen identifiziert.

5.3.3. Thermogravimetrische Untersuchungen

Bis $280^\circ C$ ist K_2PtI_6 thermisch stabil. Ab dieser Temperatur verliert es in einem kontinuierlichen Verlauf bis $370^\circ C$ ca. 49 % (theoretisch 48.97 %) seines Gewichts. Das Pulverdiagramm des Rückstands weist erwartungsgemäß die Reflexe von KI und Pt auf. Daß sich die Verbindung langsam nach dem Gleichgewicht

$\text{K}_2\text{PtI}_6 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{PtI}_5 + \frac{1}{2} \text{I}_2$ zersetzt, wie MROZEK annahm, konnte nicht bestätigt werden. Möglicherweise verwendete er bei seinen Untersuchungen verunreinigte Produkte.

5.3.4. Strukturbestimmung

5.3.4.1. Kristallsystem und Datensatz

Die röntgenographischen Untersuchungen erwiesen sich als recht schwierig, da alle Kristalle verzwillingt waren (Parallelverwachsung). Trotzdem konnten mit Weissenberg- und Pulveraufnahmen die Ergebnisse MROZEK's bezüglich der Metrik (tetragonal) von K_2PtI_6 bestätigt werden.

MROZEK's Werte

$a = b = 771.7(4) \text{ pm}$

$a = b = 773(5) \text{ pm}$

$c = 1145.4(8) \text{ pm}$

$c = 1143(5) \text{ pm}$

Deshalb wurde bei der Diffraktometermessung an einem oktaedrischen Kristall (Kantenlänge 0.008 cm) ein primitives tetragonales Gitter angenommen. Mit einem

linearen Massenschwächungskoeffizienten $\mu = 231 \text{ cm}^{-1}$ errechnen sich $\mu \cdot r_{\min} = 1.85$ und $\mu \cdot r_{\max} = 2.61$. Innerhalb des Scanbereichs ($a + b \tan \theta$ mit $a = 1.5^\circ$ und $b = 0.2^\circ$) wurde der Peak mit $0.15^\circ/\text{sec}$ durchfahren. Insgesamt wurden in der Viertelskugel im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 1443 Reflexe (maximale Scanzahl 12) gemessen. Nach der Mittelung in der Raumgruppe $P \frac{4}{m}$ standen 403 unabhängige Reflexe zur Verfügung. Als die Versuche, die Struktur in den zur Lauegruppe $\frac{4}{m}$ gehörenden Raumgruppen zu verfeinern, scheiterten, wurde in $P \frac{4}{m}$ gemittelt. Jetzt verblieben 634 unabhängige Reflexe.

5.3.4.2. Versuche zur Strukturbestimmung

Zunächst wurde das von MROZEK vorgeschlagene Strukturmodell (Raumgruppe $P \bar{4}_2c$) übernommen und mit dem neuen Datensatz eine Verfeinerung versucht. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmten die aus least-squares-Rechnungen erhaltenen Parameter relativ gut mit MROZEK's Angaben überein.

Tab. 5.2: Parameter des K_2PtI_6 in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$

Atom	Punktlage	x	y	z
Pt	2a	0	0	0
I1	8e	0.2005	5 0.2806	5 0.0042
I2	4c	0	0	0.2330
K	4d	0	0.5	0.2464

nach MROZEK:

	x	y	z
	0	0	0
	0.202	0.283	0.026
	0	0	0.234
	0	0	0.250

In diesem Modell bilden die PtI_6 -Oktaeder ein innen-zentriertes Gitter, die Pt-I-Abstände sind mit 266.6(4) bzw. 266.3(6) pm nahezu identisch und entsprechen den von anderen Iodoplatinaten bekannten Werten. Insgesamt war das Ergebnis der Verfeinerung jedoch unbefriedigend, da der berechnete R-Wert nur bei 9.23 % lag; außerdem war ein Teil der U-Werte anormal groß. Auffällig ist, daß der z-Parameter von I1 nur unwesentlich von Null verschieden ist. Diese Abweichung ist im Vergleich zu dem von MROZEK erhaltenen Parameter viel geringer. Für $z = 0$ entspricht das Modell einer zentrosymmetrischen Anordnung, die durch die Raumgruppe $P \frac{4}{m} \frac{2}{n} \frac{2}{c}$ beschrieben werden kann. Auch die Abweichung des z-Parameters der Kaliumatome ist sehr klein; sie entspricht der einfachen Standardabweichung.

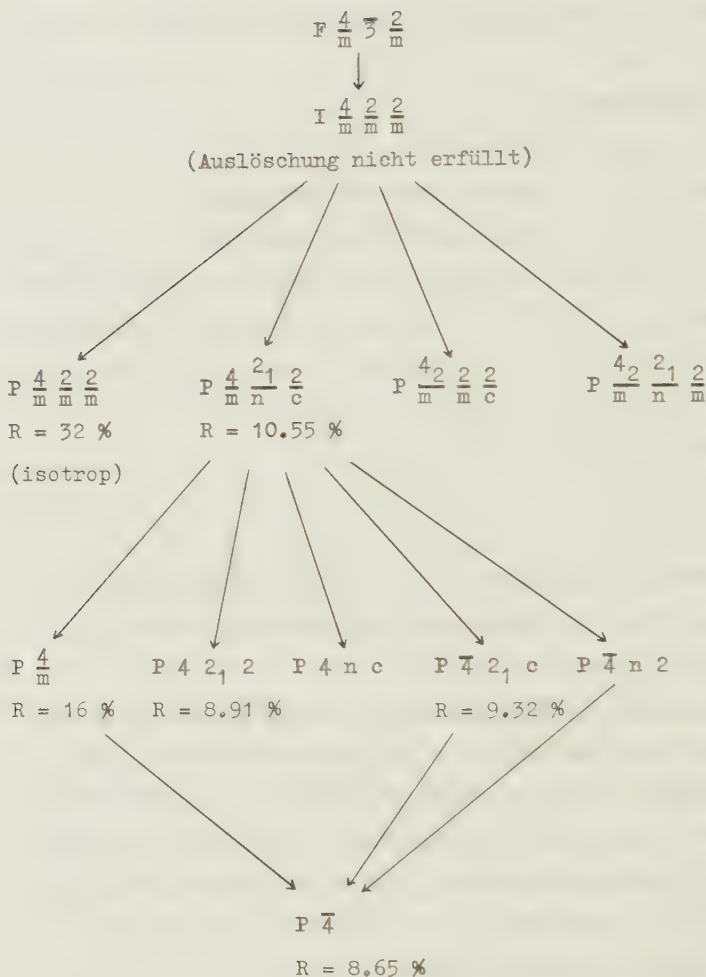
Die Versuche zur Strukturbestimmung wurden deshalb mit dem vorhandenen Datensatz völlig neu gestartet. Zunächst mußte die Frage der Raumgruppe noch einmal diskutiert werden. Wie die Tab. 5.3 zeigt, können mit Sicherheit nur das Vorliegen einer Zentrierung und Gleitspiegelebenen mit Spiegelung parallel der c-Achse ausgeschlossen werden.

Tab. 5.3: Reflexionsbedingungen im Datensatz für K_2PtI_6

Reflexionen

hkl	keine Auslöschung erkennbar
hk0	keine Auslöschung erkennbar
Ok1	$k + l = 2n$ sehr stark, $k + l \neq 2n$ schwach
hOl	$h + l = 2n$ sehr stark, $h + l \neq 2n$ schwach
hhl	$l = 2n$ sehr stark, $l \neq 2n$ sehr schwach
h00	$h = 2n$
Ok0	$k = 2n$
00l	$l = 2n$

Aufgrund der Meßfehler (schlechtes Kristallmaterial) kann längs a nicht eindeutig entschieden werden, ob eine Gleitkomponente $\frac{b+c}{2}$ vorliegt. Ebenso ist in der Diagonalen $[110]$ eine Gleitkomponente $\frac{c}{2}$ nicht auszuschließen. Damit wurden Verfeinerungsversuche in der Raumgruppe $P \frac{4}{m} n c$ notwendig. Obgleich aus der Intensitätsverteilung alles auf das Vorliegen der Lauegruppe $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ hindeutete, wurde auch in den Raumgruppen $P \frac{4}{m}$ und $P \bar{4}$ gerechnet. In Tab. 5.4 sind die Ergebnisse summarisch zusammengestellt.



Tab. 5.4: Mögliche Raumgruppen für K_2PtI_6 . Verfeinerungsversuche in Raumgruppen, bei denen kein R-Wert angegeben ist, wurden frühzeitig abgebrochen, da z.B. keine chemisch sinnvollen Abstände oder keine vernünftigen U-Werte zu erhalten waren.

Die Verfeinerungen in der zentrischen Raumgruppe $P\frac{4}{m}nc$ und den azentrischen Untergruppen liefern vergleichbare Ergebnisse; die Freigabe der entsprechenden Parameter bringt nur eine unwesentliche Verbesserung des Konvergenzverhaltens.

Im letzten Versuch zur Klärung des Problems wurden einige Kristalle noch einmal röntgenographisch untersucht. Jedoch waren auch bei neu hergestelltem Material die Einkristallreflexe immer aufgespalten. Ein Kristall, dessen Filmaufnahmen noch am ehesten punktförmige Reflexprofile zeigte, wurde erneut sorgfältig am Diffraktometer vermessen. Dabei fiel auf, daß der Winkel zwischen der tetragonalen c -Achse und einer der kristallographischen Achsen reproduzierbar geringfügig von 90° abweicht. Außerdem wurde an einigen Reflexen eine Profilanalyse durchgeführt. Als Beispiel ist in Abb. 5.2 das Profil des Reflexes 004 gezeichnet.

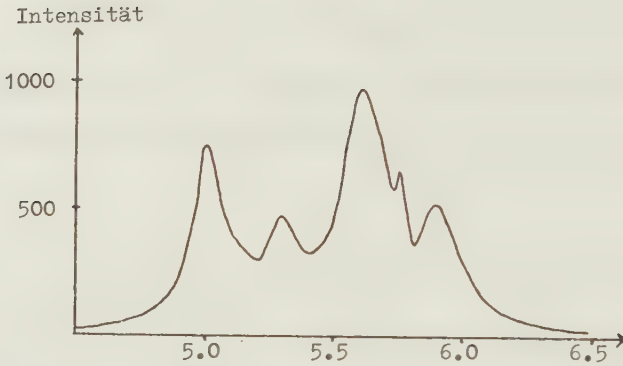


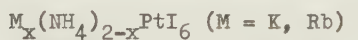
Abb. 5.2: Profilanalyse des Reflexes 004

Wie zu sehen ist, liegt ganz offensichtlich kein Einkristall, sondern ein Mehrfachzwilling vor. Eine Verfeinerung der Struktur mit Reflexintensitäten dieses Kristalls ist sinnlos.

Es muß angenommen werden, daß K_2PtI_6 nicht tetragonal kristallisiert, sondern z.B. monoklin mit nahezu idealer tetragonaler Metrik ($a \approx b, \beta \approx 90^\circ$). Die pseudotetragonale Metrik könnte zur Folge haben, daß innerhalb von Domänen alle Kristallite gleichgeordnet sind; bei Betrachtung verschiedener Domänen jedoch eine statistische Anordnung gefunden wird. Zusätzlich könnte hieraus eine Parallelverwachsung von nahezu gleich orientierten Kristalliten erfolgen.

Augenscheinlich kann die Struktur des K_2PtI_6 mit Einkristallaufnahmen nicht geklärt werden; eine weitere Untersuchung ist nur an pulverförmigen Proben möglich. Da die Qualität der Reflexionen aber sehr schlecht ist, muß das Beugungsdiagramm in einem größeren Temperaturintervall, vor allem bei tiefen Temperaturen, studiert werden. Dies war aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

5.4. Gemischte Hexaiodoplatinate



5.4.1. Darstellung und Eigenschaften

Da bei MROZEK auch hinsichtlich der Darstellungsverfahren von Iodoplatinaten einige Fragen offen blieben, sollte H. WIRKNER ⁶⁹⁾ im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit MROZEK's Arbeitsvorschriften auf ihre Reproduzierbarkeit prüfen.

Bei den Versuchen zur Darstellung von $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$ aus mit Hydrazinhydrochlorid reduzierter $H_2PtCl_6 \cdot aq$ und überschüssiger, gesättigter KI-Lösung beobachtete sie, daß sich nach 1 - 2 Tagen bei einigen An-

sätzen an der Oberfläche der Lösung ein dünner Film aus bronzefarbenen, wasserlöslichen Oktaedern bildet, von denen jedoch keine auswertbaren Einkristallaufnahmen zu erhalten waren. Durch Indizierung des Pulverdiagramms konnte auf das Vorliegen einer orthorhombischen Elementarzelle geschlossen werden; mit 22 standardisierten Reflexen wurden durch Ausgleichsrechnung folgende Gitterkonstanten ermittelt:

$$a = 800.9(6) \text{ pm}$$

$$b = 1019.1(6) \text{ pm}$$

$$c = 898.8(5) \text{ pm}$$

Die im Laufe der vorliegenden Arbeit weitergeführten Untersuchungen ergaben später die Existenz des orthorhombischen $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ mit nahezu identischem Linienmuster des Beugungsdiagramms.

Da WIRKNER wegen Schwierigkeiten bei der Trennung der Kristalle von der Mutterlauge auch keine thermogravimetrische Analysen durchführen konnte, wurden die aus porösen und hohlen Oktaedern bestehende Filme von den Oberflächen der Lösungen abgeschöpft, mit 57 % HI versetzt und in Pyrexampullen bei 160° C 7 Tage getempert,

um besser kristallisiertes Material zu erhalten. Beim langsamen Abkühlen fielen dann metallisch glänzende Oktaeder aus, die in Wasser löslich, in Äthanol und Aceton unlöslich sind. Die Pulveraufnahme der Kristalle zeigte jetzt nicht mehr die Ausgangsverbindung an, sondern ein dem Rb_2PtI_6 analoges kubisches Linienmuster, dessen Reflexe nur zu geringfügig größeren d -Werten verschoben waren.

5.4.2. Untersuchungen zur Charakterisierung dieser Phase

Thermogravimetrische Analysen ergaben bei 370°C einen sprunghaften Gewichtsverlust von 76 %. Das Abbauprodukt erwies sich als ein Gemisch aus KI und Pt.

Der Kaliumgehalt wurde mittels Flammenphotometrie und Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse schwankten zwischen 2 - 3 %.

Der Platinanteil wurde nach einer Vorschrift von E. MÜLLER und R. BENNEWITZ ⁷⁰⁾ ermittelt. Die Redox-titration von Pt(IV) lieferte einen Gesamtgehalt von ca. 18 %. Der nach W. SCHÖNIGER ⁷¹⁾ bestimmte Iodanteil lag bei 80 %.

Genauere Angaben waren leider nicht möglich, da aufgrund der geringen Substanzmengen alle Analysen an verschiedenen Proben vorgenommen werden mußten und nur ungenügend auf Reproduzierbarkeit geprüft werden konnten.

WIRKNER vermutete aber wegen des hohen Gewichtsverlusts bei der TGA, daß es sich bei den Oktaedern um ein Polyiodid handelt, in dem die PtI_6 -Oktaeder über I_3^- -Einheiten miteinander verknüpft sind.

Geklärt konnte die Zusammensetzung der Kristalle erst werden, nachdem im Rahmen dieser Arbeit ein IR-Spektrum angefertigt wurde. Darauf waren die für eine ammoniumhaltige Verbindung typischen Schwingungen einwandfrei zu identifizieren ($\nu(\text{NH}_4)$ bei ca. 3000 cm^{-1} , $\delta(\text{NH}_4)$ bei ca. 1400 cm^{-1} , $\gamma(\text{NH}_4)$ bei ca. 800 cm^{-1}). Bei der unter hydrothermalen Bedingungen entstandenen kubischen Phase handelt es sich also um eine Verbindung der Formel $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{PtI}_6$, wobei x aufgrund der thermogravimetrischen Untersuchungen bei ca. 0.25 liegt. $\text{K}_{0.25}(\text{NH}_4)_{1.75}\text{PtI}_6$ würde beim thermischen Abbau 76.29 % seines Gewichtes (NH_4I und Iod) verlieren.

Mit diesen Erkenntnissen konnte auch die Zusammensetzung der Oktaeder geklärt werden, die WIRKNER bei der Darstel-

lung von $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von der Oberfläche der Lösung abgeschöpft. Bei zu großem Überschuß an $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bildete sich offensichtlich $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ (vergl. Abschnitt 4.2), das sich dann unter hydrothermalen Bedingungen mit anhaftendem KI zu $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{PtI}_6$ umsetzte.

Um eventuell etwas über die Verteilung der K- und N-Atome aussagen zu können, wurde eine Röntgenstrukturanalyse in Angriff genommen.

5.4.3. Strukturbestimmung

5.4.3.1. Kristalldaten und Datensatz

Raumgruppe: $\text{Fm}\bar{3}\text{m} - \text{O}_h^5$ (Nr. 225 der Int. Tab.)

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 16 standardisierten Pulverreflexen:

$$a = 1113.7 \pm 0.4 \text{ pm}$$

Volumen der Elementarzelle: $1381.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Zahl der Formeleinheiten: 4

Formelgewicht: ≈ 1000

Dichten: $d_{\text{pyk}} = \text{ca. } 4.5 \text{ gcm}^{-3}$

$d_{\text{rö}} = 4.81 \text{ gcm}^{-3}$

Zur Messung am Diffraktometer wurde ein vielflächiges Bruchstück mit nahezu kugelförmiger Gestalt (Radius ≈ 0.010 cm) aufgeklebt. Mit einem linearen Massenschwächungskoeffizienten $\mu = 226 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich $\mu \cdot r = 2.3$.

Zur Ermittlung der Scanbreite ($a + b \tan \theta$) gilt $a = 1.6^\circ$ und $b = 0.2^\circ$. Bei einer Meßgeschwindigkeit von $0.15^\circ/\text{sec}$ wurden im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 33^\circ$ in 4 Oktanten die Intensitäten von 669 Reflexen (maximale Scanzahl 2) vermessen.

Nach der Mittelung verblieben für die Strukturbestimmung 167 unabhängige Reflexe.

5.4.3.2. Modellfindung und Verfeinerung

In der PATTERSON-Synthese traten nur Vektoren auf, wie sie für im K_2PtCl_6 -Typ kristallisierende Verbindungen erwartet werden. So konnte die Lage der Atome ohne Schwierigkeit bestimmt werden. Probleme gab es jedoch mit dem site-occupation-factor (SOF) des Kations. Bei festgehaltenen U-Werten (0.07) wurden deshalb in least-squares-Rechnungen die Positionen des Kations bei $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ alternativ mit einem Kalium- und einem Stickstoff-Atom belegt.

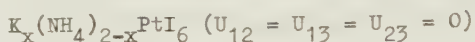
Für diese eine Position berechnete sich der SÖF-Wert bei K zu 0.41, bei N zu 1.25. Dieses Ergebnis, im Mittel eine 8 Elektronen entsprechende Dichte bei $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, stimmt mit den thermogravimetrischen Untersuchungen überein, wonach die Verbindung wesentlich mehr Stickstoff als Kalium enthalten sollte.

In abschließenden least-squares-Cyclen wurden daraufhin die U-Werte des K bei festgehaltenem SÖF (0.4) freigegeben, gleichzeitig die Gewichte verfeinert ($\chi^2 = k/\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-5} F^2$) mit $k = 4.3469$ und eine Extinktionskorrektur ($F^* = F(1 - 0.001 \cdot X \cdot F^2 / \sin \theta)$) mit $X = 3 \cdot 10^{-5}$ durchgeführt; die anisotrope Verfeinerung mit allen Atomen konvergierte bei einem R-Wert von 3.99 %.

Tab. 5.5: Punktlagen und Parameter des $K_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$

Atom	Punktlage	x	y	z
Pt	4a	0	0	0
I	24e	0.2385	1	0
K/NH ₄	8c	0.25	0.25	0.25

Tab. 5.6: Anisotrope Temperaturfaktoren des



Atom	U_{11}		U_{22}		U_{33}	
Pt	0.0231	4	0.0231	4	0.0231	4
I	0.0268	6	0.0808	7	0.0808	7
K/NH ₄	0.0528	40	0.0528	40	0.0528	40

Tab. 5.7: Abstände und Winkel

Pt-I	265.5(1) pm	I-Pt-I 90°
I-I	375.5(2) pm (innerhalb der Oktaeder)	
I-I	582.1(1) pm (zwischen den Oktaedern)	
K/NH ₄ -I	393.7(0) pm	
Pt-K/NH ₄	481.9(0) pm	

5.4.3.3. Diskussion

$K_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$ ($x \approx 0.25$) kristallisiert kubisch im K_2PtCl_6 -Typ. Die statistisch auf eine achtzählige Punktlage verteilten K- und NH₄-Ionen bilden dabei zusammen mit den Iodionen eine kubisch dichteste Packung, in der die Platinatome jedes zweite durch Iod begrenzte Oktaeder zentrieren.

Während die Zusammensetzung des am Diffraktometer vermessenen Mischkristalls mehr oder weniger zufällig zustande kam, wurden jetzt gezielt gemischte Hexaiodoplatinate dargestellt, um zu prüfen, ob mit steigendem K-Anteil ein Strukturwechsel zu einer niedriger symmetrischen Phase eintritt. Dazu wurde H_2PtCl_6 mit gesättigten $\text{KI}/\text{NH}_4\text{I}$ -Lösungen verschiedener Mischungsverhältnisse versetzt, das ausgefallene Pulver abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und bei 160°C in 1 ml 57 % HI 7 Tage hydrothermalen Bedingungen unterworfen. Tab. 5.8 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der entstandenen kristallinen Phasen.

Tab. 5.8: Mischkristalle im System $(\text{K}/\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$

Molverhältnis KI/NH_4 -Lösung	Gewichtsverlust beim Abbau [%]	berechnetes Verhältnis K/NH_4	Kristallsystem	Gitterkonstanten [pm]
10:1	63.9	~ 1: 1	"tetragonal"	a= 776.0(2) c=1147.9(4)
5:1	72.4	~ 1: 3	kubisch	a=1114.6(4)
1:1	77.3	~ 1: 9	kubisch	a=1114.6(4)
1:5	78.6	~ 1:19	kubisch	a=1114.6(4)

Im Vergleich dazu verlieren reines $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ und K_2PtI_6 80.36 bzw. 48.98 % ihres Gewichts beim thermischen Abbau.

Bei den gemischten Hexaiodoplatinaten findet der Übergang von "tetragonalen" Verzerrung zum kubischen K_2PtCl_6 -Typ also bei Zusammensetzungen zwischen $\text{K}_1(\text{NH}_4)_1\text{PtI}_6$ (theoretischer Gewichtsverlust 64.37 %) und $\text{K}_{0.5}(\text{NH}_4)_{1.5}\text{PtI}_6$ (theoretischer Gewichtsverlust 72.27 %) statt. Um die Phasengrenzen genauer festlegen zu können, sind noch eine lange Reihe von Versuchen erforderlich. Zur Bestimmung der Gitterabmessungen wurden die Pulveraufnahmen mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ standardisiert. So sind die Gitterkonstanten der "tetragonalen" Mischphase im Vergleich zu K_2PtI_6 erwartungsgemäß aufgeweitet. Leider waren die Reflexe bei höheren θ -Werten etwas diffus, so daß für die drei kubischen Iodoplatinate nur eine gemeinsame Gitterkonstante von 1114.6 pm gefunden wurde. Dieser Wert liegt erwartungsgemäß (4 pm) unter dem für $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$.

Besonders auffallend ist, daß das größere NH_4^+ ⁵⁴⁾ bevorzugt in das Gitter eingebaut wird, denn selbst bei einem Mischungsverhältnis $\text{KI}/\text{NH}_4\text{I} = 10:1$ beträgt im Kristall das Verhältnis $\text{K}:\text{NH}_4$, wie thermogravimetrische Untersuchungen beweisen, etwa 1:1.

Tab. 5.9 zeigt, daß bei Versuchen zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{2-x}\text{PtI}_6$ die gleiche Erscheinung auftritt.

Tab. 5.9: Mischkristalle im System $(\text{Rb}/\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$

Molverhältnis der $\text{NH}_4\text{I}/\text{RbI}$ - Lösung	Gewichtsver- lust beim Abbau [%]	berechne- tes Verhält- nis NH_4/Rb	Gitterkon- stanten [pm]
5:1	61.3	$\approx 1:1$	1120.9(4)
1:1	48.3	$\approx 1:9$	1120.9(4)
1:5	46.0	$\approx 1:38$	1120.9(4)

$(\text{NH}_4)_1\text{Rb}_1\text{PtI}_6$ würde beim thermischen Abbau 61.56 % seines Gewichts verlieren. Eine Verbindung mit etwa dieser Zusammensetzung konnte aber erst bei einem Molverhältnis $\text{NH}_4\text{I}:\text{RbI} = 5:1$ synthetisiert werden, während bei einem Molverhältnis von 1:5 eine Phase kristallisiert, die nur noch einen sehr geringen Anteil von NH_4^+ -Ionen enthält, wie der Gewichtsverlust von 46 % zeigt, der dem Wert für reines Rb_2PtI_6 von 45.1 % schon sehr nahe kommt. Auch im System $(\text{NH}_4/\text{Rb})_2\text{PtI}_6$ wird also das größere Kation bevorzugt eingebaut, da das Verhältnis der Ionenradien von Rubidium und Iod günstiger für den Aufbau einer kubisch dichtesten Packung ist.

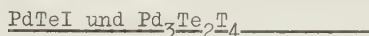
Da die Reflexe auf den Pulveraufnahmen sehr diffus waren, konnte für alle Phasen leider nur eine Gitterkonstante ermittelt werden, die aber mit 1120.9(4) erwartungsgemäß zwischen den Abmessungen der reinen Phasen $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6$ (1118.3 pm) und Rb_2PtI_6 (1121.7 pm) liegt.

Diese Ergebnisse decken sich mit MROZEK's Angaben, der bei der Herstellung von Rb_2PtI_6 und Cs_2PtI_6 feststellte, daß bei gleichzeitigem Vorliegen von Cs- und Rb-Ionen das größere Cs-Ion bevorzugt eingebaut, d.h. das stabilere Gitter gebildet wird.

6. Chalkogenidhalogenide

6.1. Das System Pd-Te-I

6.1.1. Versuche zur Darstellung von



Wie schon erwähnt, gelang es erstmals M. DEGNER unter hydrothermalen Bedingungen zwei Palladiumchalkogenidhalogenide (PdTeI und $\text{Pd}_{\frac{3}{2}}\text{Te}_2\text{I}_4$) in kleinen Mengen zu synthetisieren. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, reproduzierbare Verfahren zur Herstellung größerer, möglichst einkristalliner Substanzmengen zu entwickeln.

Sämtliche Versuche wurden in 57 %iger Iodwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 200°C und einer Reaktionsdauer von ca. sechs Tagen durchgeführt. Zunächst wurden bei konstant gehaltener Pd-Einwaage die Te- und I- sowie die HI-Konzentration variiert. In einer weiteren Versuchsreihe sollte bei konstantem Pd/Te-Verhältnis der Einfluß der Iodkonzentration auf den Reaktionsablauf untersucht werden, da mit dem Auftreten weiterer PdTe_nI_m -Phasen zu rechnen war. Die wichtigsten Reaktionen sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Tab. 6.1: Versuche zur Darstellung von PdTeI und $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$

Versuchsreihe	Versuche	Einwaagen [mg] Pd Te I ₂	Molverhältnis	Volumen 57 % HI [ml]	feste Endprodukte
Einfluß der HI-Konzentration	1	100 120 180	1:1:1.5	0.5	PdTeI
	2	wie 1	wie 1	1.0	PdTeI
	3	wie 1	wie 1	1.5	PdTeI
	4	100 150 250	1:1.25:2.1	0.5	PdTeI + PdTe ₂
	5	wie 4	wie 4	1.0	PdTeI + PdTe ₂
	6	wie 4	wie 4	1.5	PdTeI + PdTe ₂
	7	100 80 160	1:0.66:1.33	0.5	Pd ₃ Te ₂ I ₄
	8	wie 7	wie 7	1.0	Pd ₃ Te ₂ I ₄
	9	wie 7	wie 7	1.5	Pd ₃ Te ₂ I ₄
Einfluß der I ₂ -Konzentration	10	60 48 48	3:2:2	1	Pd ₃ Te ₂ I ₄ , PdTeI, β-PdI ₂
	11	60 48 96	3:2:4	1	Pd ₃ Te ₂ I ₄
	12	60 48 120	3:2:5	1	Pd ₃ Te ₂ I ₄
	13	60 48 144	3:2:6	1	Pd ₃ Te ₂ I ₄
	14	60 48 192	3:2:8	1	Pd ₃ Te ₂ I ₄
	15	60 48 240	3:2:10	1	Pd ₃ Te ₂ I ₄

Der Versuch, die beiden Pd-Chalkogenidhalogenide, PdTeI und $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$, unter den von M. DEGNER angegebenen Bedingungen herzustellen, glückte zunächst nur bei PdTeI, das in dunkelgrau glänzenden, sehr kleinen Nadeln erhalten wurde. Dagegen gelang es trotz mehrfacher Ansätze nicht, $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ mit dem angegebenen Verhältnis Pd:Te:I von 1:1.25:2.1 zu synthetisieren. Vielmehr entstanden jeweils größere Mengen PdTeI neben wenig PdTe_2 . Deshalb wurden im Versuch Nr. 7 Pd, Te und I im Verhältnis 3:2:4 eingesetzt, entsprechend der Zusammensetzung von $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$. Jetzt konnte auch die zweite ternäre Pd-Verbindung rein, aber leider nur polykristallin erhalten werden.

Zugleich wurde bei diesen Versuchen darauf geachtet, ob die HI-Konzentration einen Einfluß auf die Reaktionsprodukte ausübt. So schwankte das eingesetzte Volumen an 57 %iger HI jeweils zwischen 1.5 und 0.5 ml. Doch es waren nie Auswirkungen auf die Endprodukte festzustellen.

In der zweiten Versuchsreihe wurde bei konstantem Verhältnis Pd:Te gleich 3:2 die Iodkonzentration variiert. Dabei zeigte es sich, daß das System bei Iodunterschuß neben dem erwarteten $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ auch noch PdTeI und $\beta\text{-PdI}_2$ lieferte. Iodüberschuß dagegen schien keinen Einfluß auf

den Reaktionsablauf zu nehmen; denn es entstand bei jedem Versuch nur reines, pulverförmiges $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$. Auch das erwartete Auftreten zusätzlicher Phasen konnte nie beobachtet werden.

6.1.2. Kristallzüchtungsversuche bei den
Pd-Chalkogenidhalogeniden

Da $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ bisher nur polykristallin erhalten werden konnte, war das nächste Vorhaben die Züchtung von Einkristallen (Tab. 6.2).

Außerdem sollte versucht werden, von dem zwar einkristallin, aber nur in sehr kleinen Nadeln von 0.05 mm Größe anfallenden PdTeI größere und damit für weitere Untersuchungen geeignetere Kristalle zu züchten (Tab. 6.3).

Dabei wurden neben einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 300°C bei einigen Ansätzen $\beta\text{-PdI}_2$ und KI der konzentrierten Iodwasserstoffsäure zugesetzt. Gab man nur $\beta\text{-PdI}_2$ zu 57 %iger HI, änderte sich die Farbe der Säure nur unwesentlich. Erst bei Anwesenheit von KI löste sich das PdI_2 , und die Lösung wurde tiefbraun. So sollten über die Bildung von löslichem Iodopalladat eine bessere Umsetzung erreicht und die Kristallisation der beiden ternären Verbindungen verbessert werden.

Tab. 6.2: Versuche zur Züchtung von $\text{Pd}_3\text{TeI}_2\text{I}_4$ -Einkristallen

Versuch	Einwaage [mg]		Molverhältnis	Temperatur °C	Volumen 57 % HI [ml]	Endprodukte
	PdTeI	$\text{9-PdI}_2 \text{ I}_2$				
16	50	25	--	200	1.0	keine Umsetzung
17	50	25	--	200	0.5	keine Umsetzung
18	50	25	45	200	1.0	keine Umsetzung
19	50	25	90	200	1.0	keine Umsetzung
20	Pd_3TeI_4	KI	I_2	200	1.0	unverändertes, pulver- förmiges Pd_3TeI_4
21	50	--	--	200	0.5	"
22	50	20	--	200	0.5	"
23	50	--	--	300	0.5	$\text{PdTeI}^{**})$
24	50	20	--	300	0.5	$\text{PdTeI}^{*})$

Tab. 6.3: Versuche zur Züchtung von PdTeI-Einkristallen

Versuche	Einwaage [mg]		Temperatur °C	Volumen 57 % HI [ml]	Endprodukte
	PdTeI	KI θ-PdI ₂			
25	50	--	200	1.0	PdTeI **)
26	50	--	200	0.5	"
27	50	25	200	0.5	"
28	50	50	200	0.5	"
29	50	--	300	0.5	PdTeI ***)
30	50	25	300	0.5	"
31	50	50	300	0.5	"
32	50	40	300	0.5	PdTeI *)

Versuche	Einwaage [mg]					Molverhältnis			Temperatur °C	Volumen 57 % HI [ml]	Endprodukte
	Pd	Te	I ₂	KI	β-PdI ₂	Pd	Te	I ₂			
33	50	60	60	30	--	1	1	1	200	1.0	PdTeI **)
34	50	60	60	30	--	1	1	1	300	1.0	PdTeI ***)
35	50	60	120	30	--	1	1	2	300	0.5	PdTeI ***)
36	50	60	60	30	50	1	1	1	300	0.5	PdTeI *)
	PdTe ₂	β-PdI ₂			KI	PdTe ₂ : β-PdI ₂					
37	20	20			--	1 : 1			200	0.5	keine Umsetzung
38	20	20			20	1 : 1			300	0.5	PdTeI *)

*) = große, metallisch glänzende Kristalle (bis zu 3 mm)

**) = sehr kleine Nadeln (0.05 mm)

***) = wenige große Nadeln neben vielen kleinen

Bei den Versuchen zur Züchtung von $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ -Einkristallen sollten die gewünschten Kristalle zunächst durch Umsetzung von PdTeI mit $\beta\text{-PdI}_2$ dargestellt werden. Es gelang jedoch nicht, die beiden Verbindungen zur Reaktion zu bringen.

Deshalb ging man dazu über, $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ direkt einzusetzen. Nachdem aber die Umsetzungen bei 200°C keine Veränderung der pulverförmigen Ausgangsverbindung gebracht hatten, wurde die Reaktionstemperatur auf 300°C erhöht. Doch bei dieser Temperatur war $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ nicht mehr beständig. Die nach dem Abkühlen abgesaugte feste Phase bestand aus reinen, sehr kleinen PdTeI -Kristallen. Da kein Nebenprodukt anfiel, wurde die Lösung eingedampft und vom erhaltenen Rückstand eine Guinieraufnahme angefertigt. Auf dem belichteten Film waren neben den Linien des PdTeI noch einige andere Reflexe, die aber bisher keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden konnten. Führt man die gleiche Reaktion in mit KI gesättigter HI durch, konnte man PdTeI in Form metallisch glänzender Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu 3 mm züchten.

Das Ziel der zweiten Versuchsreihe war es nun, diese großen Kristalle direkt aus den bei den früheren Versuchen erhaltenen kleinen Nadeln des PdTeI zu gewinnen. Doch auch hier führten Reaktionstemperaturen von 200°C

zu keinem positiven Ergebnis. Gut ausgebildete PdTeI-Einkristalle konnten erst erhalten werden, als man bei 300° C der Iodwasserstoffsäure KI und β -PdI₂ zusetzte; denn jetzt wurde infolge der Bildung von Iodopalladat eine bessere Umsetzung erzielt.

In Parallelversuchen dazu wurde die Synthese des PdTeI aus den Elementen durchgeführt. Und auch hier entstanden große Einkristalle erst, nachdem die Iodwasserstoffsäure mit KI und β -PdI₂ gesättigt war. Die letzten Versuche dieser Reihe galten der Darstellung von PdTeI aus je einem Teil PdTe₂ und β -PdI₂ in mit KI versetzter HI. Bei einer Reaktionstemperatur von 300° C konnten ebenfalls schön ausgebildete, metallisch glänzende Kristalle aus PdTeI erhalten werden.

6.1.3. Diskussion der Versuchsergebnisse

Für die Darstellung der beiden ternären Palladium-Chalkogenidhalogenide, PdTeI und Pd₃Te₂I₄, unter hydrothermalen Bedingungen schien vor allem das eingesetzte Pd-Te-Verhältnis wichtig zu sein. Denn nur, wenn sich Pd:Te wie 1:1 bzw. 3:2 verhielten, konnten die erwarteten ternären Phasen rein isoliert werden. Dabei war es gleichgültig, ob Iod ebenfalls stöchiometrisch oder im Überschuß eingesetzt worden war.

Bei Temperaturen von 200 - 300° C zeigte die Konzentration der Iodwasserstoffsäure keinerlei Auswirkungen auf das Endprodukt. Offenbar spielten die bei Hydrothermalsynthesen nur schwer zu berechnenden Druckverhältnisse bei diesen niedrigen Reaktionstemperaturen keine entscheidene Rolle.

Wichtig ist, daß bei dieser Präparationstechnik in den Ampullen ein temperaturabhängiges Lösungsgleichgewicht herrscht. Die Zugabe von KI und β -PdI₂ zur konzentrierten HI ermöglichte die Bildung von Iodopalladat, das schon bei tieferen Temperaturen eine bessere Löslichkeit und damit eine bessere Umsetzung der Verbindung bewirkte. So wurden größere und besser geformte Kristalle erhalten, als dies bei Umsetzungen in reiner HI möglich war.

Wie die Versuche zeigten, war die Bildung der beiden ternären Verbindungen in erster Linie vom Verhältnis der eingewogenen Elemente und von der Temperatur abhängig. Die Reaktionsbedingungen waren also nur innerhalb sehr enger Grenzen ideal für das Entstehen ternärer Phasen. Deshalb wird es auch bei der Synthese neuer Chalkogenid-halogenide nicht möglich sein, die Parameter auf Anhieb so zu wählen, daß sofort eine vollständige Umsetzung zugunsten einer reinen ternären Verbindung erzielt werden kann.

6.1.4. Untersuchungen an den Chalkogenidhalogeniden

6.1.4.1. Charakterisierung des $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$

Bei der thermogravimetrischen Analyse des $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ wurde entsprechend dem Iodgehalt (46.9 %) bei 355°C ein endothermer Gewichtsverlust von 46.7 % gemessen. Im Pulverdiagramm des Abbauprodukts waren die Reflexe des PdTe leicht zu identifizieren. Zusätzlich noch vorhandene Linien waren nicht mit dem Beugungsmuster des Pd_2Te oder eines anderen in der ASTM - Kartei beschriebenen Palladiumtellurids identisch.

Während bei PdTeI eine Übereinstimmung mit der Indizierung des Pulverdiagramms, wie sie in der Arbeit von M. KÖHLER-DEGNER erfolgt, erzielt werden konnte, gelang dies bei $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ nicht. Beim Vergleich der Guinieraufnahmen beider Verbindungen fiel auf, daß sämtliche Reflexe, die bei PdTeI mit h0l bezeichnet worden waren, auch bei $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ auftraten. Deshalb wurden bei der neuen Indizierung die h0l-Werte des PdTeI und damit auch die Gitterkonstanten a und c übernommen. Aus dem Pulverdiagramm von $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ wurde nur eine Gitterkonstante (b) bestimmt, so daß aus dem tetragonalen Kristallsystem das PdTeI durch Erhöhung einer Gitterkonstanten ein orthorhombisches

System entstand. Es wurden folgende Gitterabmessungen ermittelt:

$$\begin{array}{ll} a = 781(5) \text{ pm} & V = 826.6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3 \\ b = 1870(6) \text{ pm} & d_{\text{pyk}} = 4.60 \text{ gcm}^{-3} \\ c = 566(5) \text{ pm} & d_{\text{rö}} = 4.35 \text{ gcm}^{-3} \text{ (für } z = 2) \end{array}$$

6.1.4.2. Elektrische Leitfähigkeit des PdTeI

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Vierspitzenmethode nach VAN DER PAUW ⁷²⁾ bestimmt. Der spezifische Widerstand der bei 10 t/cm^2 gepreßten Tabletten lag bei $4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (25° C).

6.1.4.3. Magnetismus des PdTeI und Pd₃Te₂I₄

Bei den nach der GOUY-Methode ⁷³⁾ durchgeführten magnetischen Messungen zeigten beide Chalkogenidhalogenide diamagnetisches Verhalten.

$$\begin{array}{ll} \chi_g(\text{PdTeI}) & : -0.077 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \\ \chi_g(\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4) & : -0.13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \end{array}$$

PdTeI ist aufgrund der Röntgenstrukturanalyse als Palladium(III)-telluridiodid $\text{Pd}^{3+}\text{Te}^{2-}\text{I}^-$ zu formulieren. Der Diamagnetismus, die gute Elektronenleitfähigkeit und auch die auffällige Farbe deuten jedoch darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse nur durch das Bändermodell zu erfassen sind.

6.2. Das System Pd-Se-I

6.2.1. Versuche zur Darstellung einer ternären Phase

Nachdem mit Hilfe der Niederdruckhydrothermalsynthese zum ersten Mal Chalkogenidhalogenide des Palladiums (PdTeI und $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$) dargestellt werden konnten, sollte nun auch im System Pd-Se-I mit der gleichen Methode nach neuen ternären Phasen geforscht werden. Nach zahlreichen Ansätzen gelang es schließlich, eine kristalline Phase zu isolieren. G. ZOUBEK ⁷⁴⁾ erhielt bei Umsetzungen von Palladium und Selen in Iodschmelzen die gleichen rautenförmigen Kristalle, deren Zusammensetzung (Pd_2SeI_3) erst durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte. Tab. 6.4 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Syntheserversuche. Einheitlich bei allen Umsetzungen waren die Einwaagen von Pd (70 mg) und das Volumen der 57 % HI (1 ml); die durchschnittliche Reaktionsdauer betrug 10 bis 14 Tage.

Tab. 6.4: Hydrothermalsynthesen im System Pd-Se-I

Versuch	Molverhältnis der Einwaagen Pd : Se : I	Temperatur [°C]	Endprodukte
1	1 : 2 : 1.2	240	PdSe ₂
2	1 : 4 : 1.2	240	PdSe ₂ +Se
3	1 : 1 : 0.5	240	PdSe ₂ +Pd ₂ SeI ₃
4	1 : 2 : 0.25	240	PdSe ₂
5	2 : 1 : 2.5	220	β-PdI ₂ , Pd ₂ SeI ₃ Pulver(1)
6	1 : 1 : 1	250	Pd ₂ SeI ₃ , Pulver(1)
7	3 : 2 : 4	250	Pd ₂ SeI ₃ , mehrere Phasen

Wie die Ansätze 1 - 5 zeigen, ist es offensichtlich wichtig, mit einem geringen Selen-Überschuß zu arbeiten, um die Entstehung von β-PdI₂ klein zu halten bzw. zu verhindern. Zu großer Selen-Überschuß aber (Pd:Se = 1:2) hat die bevorzugte Bildung von PdSe₂ zur Folge. Dieses Chalkogenid tritt auch bei Versuchen mit geringer Iodeinwaage auf.

Bei den Umsetzungen 5 - 7 entstanden neben kristallinem, rautenförmigem Pd_2SeI_3 variierende Mengen Pulver dieses Chalkogenidhalogenids. Als Nebenprodukte traten häufig größere Brocken $\beta\text{-PdI}_2$ und ein schwarzes, zusammengeklumptes Pulver(1) auf, jedoch konnte Pd_2SeI_3 ohne Schwierigkeiten von diesen Verunreinigungen befreit werden. Versuche, bei denen im Bereich von $150 - 250^\circ \text{C}$ langsam (10°C pro Tag) periodisch aufgeheizt und abgekühlt wurde (bis zu 5 Cyclen), lieferten die besten Ergebnisse. Einmal fielen kaum Nebenprodukte an; außerdem waren die teilweise zu größeren Platten verwachsenen Pd_2SeI_3 -Einkristalle sehr gut ausgebildet.

Thermogravimetrische Untersuchungen an Pulver(1) ergaben bei 385°C ca. 16 % Gewichtsverlust. Da der Rückstand als PdSe und PdSe_2 identifiziert werden konnte, handelt es sich bei dem Pulver offensichtlich um eine zweite ternäre Phase im System Pd-Se-I .

Tab. 6.5: Standardisierte d-Werte des Pulvers(1)

d [pm]	Int.	d [pm]	Int.
643.81	21	343.00	44
557.70	17	321.32	49
393.69	94	285.82	94
385.69	100	277.28	40

Thermogravimetrische Untersuchungen an Pd_2SeI_3 :

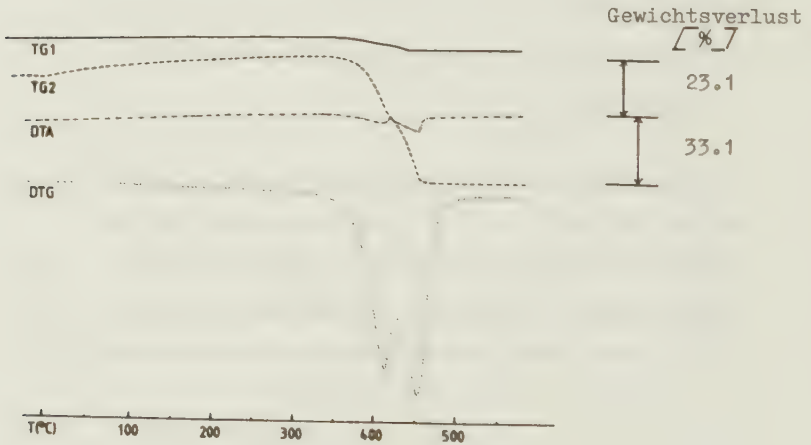


Abb. 6.1: Thermogramm von Pd_2SeI_3

Pd_2SeI_3 verliert bei 420°C 23,1 % (theoretisch 23,7 %) seines Gewichts und zerfällt in $\beta\text{-PdI}_2$ und $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}^{75}$). Ab 465°C schließlich liegen nach einem Gesamtgewichtsverlust von 56,2 % (theoretisch 56,5 %) nur noch Pd und $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ vor.

6.3. Das System Pt-Te-I

6.3.1. Versuche zur Darstellung einer ternären Phase

Auch im System Pt-Te-I wurden alle Experimente unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Konstant blieben bei jeder Umsetzung die Einwaage von Platinmohr (70 mg) und das Volumen der 57 % HI (1 ml); die durchschnittliche Versuchsdauer lag bei 6 Tagen. In Tab. 6.6 sind die wichtigsten Reaktionen aufgeführt.

Tab. 6.6: Hydrothermalsynthesen im System Pt-Te-I

Versuch	Molverhältnis der Einwaagen Pt : Te : I	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Endprodukte
1	1 : 1 : 1	300	"PtTeI" + x_1
2	1 : 1 : 1,5	400	"
3	1 : 1 : --	300	" + $\alpha\text{-PtI}_4$
4	1:0.66: 1.33	350	" + $\alpha\text{-PtI}_4$
5	1:1.33: 2.33	350	" + x_2
6	1 : 2 : 2	300	" + x_3
7	1:1.33: 0.66	200	x_4

Leider entstanden stets nur pulverförmige, schwarze Produkte, auf deren Guinieraufnahmen bei den Versuchen 1 - 6 sieben identische Linien auftraten, die vorläufig der neuen ternären Phase "PtTeI" zugeordnet wurden. Bis auf Ansatz 2 waren jedoch auf allen Filmen noch zusätzliche, sehr schwache und diffuse Reflexe zu erkennen. Ihre d-Werte sind in Tab. 6.7 zusammengestellt.

Tab. 6.7: d-Werte $\left[\text{\AA} \right]$ der unbekannten Phasen

x_1 : 966	261	232	167	x_3 : 956	196	160
x_2 : 956	318	198		x_4 : 289	199	164

Während bei Hydrothermalsynthesen in den Systemen Pd-Te-I und Pd-Se-I schon bei Reaktionstemperaturen ab 200° C ternäre Phasen entstehen, erhält man im System Pt-Te-I erst ab ca. 300° C und darüber Pulveraufnahmen, die auf das Vorliegen einer neuen Verbindung schließen lassen. Diese Phase konnte aber nur bei einer Umsetzungstemperatur von 400° C rein dargestellt werden. Dabei mußte in Quarzampullen gearbeitet werden, denn bei dieser Temperatur wird Pyrexglas von der 57 % Iodwasserstoffsäure angegriffen. Der für Umsetzungen über 300° C notwendige Spezialautoklav stand nur wenige Wochen zur Verfügung

und hatte ein kleines Volumen von ca. 6 ml. Da außerdem Dichtungsprobleme auftraten, konnten nur geringe Mengen "PtTeI" dargestellt werden.

6.3.2. Untersuchungen an der neuen ternären Phase

Die neue Verbindung kristallisiert kubisch primitiv mit der aus 7 standardisierten Pulverreflexen berechneten Gitterkonstanten $a = 786.2 \pm 0.1 \text{ pm}$. Daraus ergibt sich ein Elementarzellenvolumen von $485.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$.

Da nur geringe saubere Substanzmengen zur Verfügung standen, konnten die Ergebnisse nicht ausreichend auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Die pyknometrische Dichte liegt mit 6.5 gcm^{-3} in der erwarteten Größenordnung (ρ_{pyk} für PdTeI: 6.92 gcm^{-3}).

Die thermogravimetrische Analyse lieferte bei 500°C eine Gewichtsabnahme von ca. 24 %.

Bei den 3 durchgeführten Messungen tritt stets PtTe als Abbauprodukt auf. Bei zwei der Pulveraufnahmen sind außerdem noch sehr schwach die Reflexe des Platin zu erkennen. Es konnte aber nicht geklärt werden,

ob die Verbindung tatsächlich in PtTe und Pt zerfällt, oder ob die untersuchten Proben mit anhaftenden, nicht umgesetzten Pt-mohr verunreinigt waren.

Sichere Aussagen über die Zusammensetzung der neuen Phase sind erst möglich, wenn es gelingt, Einkristalle darzustellen und eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Hydrothermalsynthesen

Bei den Versuchen bis 300° C wurden Pyrexampullen, über 300° C Quarzampullen von 80 mm Länge, 1.0 - 1.5 mm Wandstärke und 12 mm Durchmesser verwendet, deren Volumen im abgeschmolzenen Zustand ca. 3 ml betrug.

Zuerst wurde in Parallelversuchen geprüft, ob ein Evakuieren der Ampullen vor dem Abschmelzen nötig ist. Evakuierte und nichtevakuierte Ansätze lieferten jedoch gleiche Ergebnisse.

Das Füllen der Ampullen geschah folgendermaßen: Zunächst wurde die abgemessene Menge Flüssigkeit (0.8 - 1.2 ml 57 %ige iodhaltige HI) einpipettiert. Um ein eventuelles vorzeitiges Reagieren der Substanzen zu verhindern, wurden die festen, abgewogenen Bestandteile erst nach dem Einfrieren des Lösungsmittels eingefüllt. Doch auch das Beschicken der Ampullen in umgekehrter Reihenfolge zeigte keine Auswirkungen auf die Reaktionsprodukte.

Bei Arbeitstemperaturen zwischen 160° und 400° C und den niedrigen Füllungsgraden (30 - 40 %) bestand

selbst ohne Anlegen von Gegendruck kaum die Gefahr, daß die Ampullen zerplatzten 46).

Trotzdem wurde vorsichtshalber Trockeneis zur Erzeugung des Gegendrucks in die Autoklaven gefüllt. Die Handautoklaven (Firma ROTH) aus V2A-Stahl sind für Reaktionen bis zu einem Druck von 100 atm und Temperaturen bis zu 300° C geeignet, während bei höheren Temperaturen ein Spezialautoklav (Volumen 6 ml) eingesetzt werden mußte.

Die Umsetzung erfolgte dann im Trockenschrank unter isothermen Bedingungen. Nach ca. 10 Tagen wurde über mehrere Stunden langsam abgekühlt und danach der Überdruck im Autoklaven vorsichtig abgelassen. Um die Ampullen gefahrlos öffnen zu können, wurde ihr Inhalt mit flüssigem Stickstoff eingefroren. In Wasser und Aceton schwerlösliche Reaktionsprodukte wurden der Reihe nach mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Leichter lösliche Verbindungen wurden nur gut abgesaugt und ebenfalls an Luft getrocknet.

Weiterführende Angaben über die Mengenverhältnisse der eingesetzten Stoffe und die Reaktionsprodukte sind in den entsprechenden Abschnitten aufgeführt.

7.2. Analysenmethoden

Soweit möglich wurden die dargestellten Verbindungen anhand von Pulveraufnahmen identifiziert und auf Reinheit geprüft.

Der Kaliumgehalt wurde an einem Flammenphotometer der Firma EPPENDORF, Hamburg, und zusätzlich am Atomabsorptionsspektrometer Modell 400 der Firma PERKIN-ELMER, Überlingen, ermittelt. Die Bestimmung erfolgte nach den üblichen Methoden mittels Eichkurve.

Der Iodgehalt wurde sowohl thermogravimetrisch als auch nach der Methode von W. SCHÖNIGER ⁷¹⁾ bestimmt. Dabei werden 4 - 5 mg Substanz in eine alkalische Absorptionslösung eingebracht und das Iod durch Brom zu IO_3^- oxidiert. Nach Zugabe von KI wird das entstandene Iod mit Natriumthiosulfat titriert. Die Verbrennung der Substanz wurde unterlassen, da eine vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung zu Metalloxid und gasförmigem Iod nicht gewährleistet ist.

Die Platinbestimmung erfolgte durch thermogravimetrische Messungen. Außerdem wurde Pt(IV) durch Redox titration nach einer Vorschrift von E. MÜLLER und R. BENNEWITZ ⁷⁰⁾

bestimmt. Hierzu wird die Analysensubstanz zunächst in Königswasser gelöst, wobei Platin zu Platin(IV) oxidiert wird. Da Reste von Königswasser die Redox-titration stören würden, wird die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure vertrieben. Danach titriert man Platin(IV) in salzsaurer Lösung unter Stickstoffspülung bei ca. 75° C mit einer stark salzsauren Zinn(II)-chloridlösung unter Verwendung einer Platinelektrode als Indikatorelektrode und einer Kalomelektrode als Vergleichselektrode. In der Nähe des Äquivalenzpunktes tritt ein sprunghafter Potentialabfall auf. Die Titerstellung der verwendeten SnCl_2 -Lösung wurde durch eine ebenfalls unter Stickstoff durchgeführte Titration mit einer 0.001 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung bestimmt.

Die Titrationsen wurden mit einem Potentiographen E 336 und einer automatischen Titrationsbürette E 436 (Gesamtvolumen 5 ml) der Firma METROHM, Herisau, ausgeführt.

7.3. Pyknometrische Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung wurde nach der Methode von MROZEK und WEIGL ⁷⁶⁾ ausgeführt. Die dazu benötigten Probenmengen lagen zwischen 4 - 6 mg. Brombenzol mit einer Dichte von 1.494 bei 25⁰ C diente als Vergleichsflüssigkeit.

7.4. Thermische Analysen

Für die thermogravimetrischen Analysen wurde zunächst der THERMOGRAVIC ANALYZER 950 der Firma DU PONT verwendet. Dabei wurde mit Substanzmengen von ca. 20 mg und einer Aufheizrate von 20⁰ C pro Minute im Stickstoffstrom gearbeitet.

Für die differentialthermoanalytischen Untersuchungen stand zuerst ein DIFFERENTIAL THERMAL ANALYZER 900 der Firma DU PONT zur Verfügung. Bei den Messungen wurden Glaskapillaren mit ca. 3 mg Substanz gefüllt. Die Aufheizrate lag ebenfalls bei 20⁰ pro Minute.

Nachdem ein SIMULTAN-THERMO-ANALYZER MODELL 429 der Firma NETZSCH bereitstand, wurde ein Großteil der alten Messungen wiederholt. Die mit den Geräten der Firma DU PONT erhaltenen Ergebnisse konnten dabei bestätigt werden.

Neben dem größeren Temperaturbereich (von -150°C bis 1.600°C) liegt der Vorteil des neuen Gerätes einmal in der besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Von jeder Probe wurden bis zu 5 Messungen durchgeführt. Dabei wichen die Ergebnisse stets nur um ca. 0.5 % voneinander ab.

Da außerdem meist nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, war es günstig, daß sowohl DTA- als auch TG- und DTG-Messungen in einem Arbeitsgang erfolgten.

Bei allen Untersuchungen wurde mit dem Hochtemperaturofen gearbeitet. Einige Verbindungen begannen zwischen 500°C - 700°C mit dem als Probenbehälter dienenden Platinbecher eine Legierung zu bilden. Daraufhin wurden in die Platinbecher einseitig verschlossene Quarzröhrchen gesteckt und darin die Proben vermessen. Um den bei allen Messungen vorhandenen Auftrieb berücksichtigen zu können, wurde eine Eichkurve mit Al_2O_3 gefahren. Erst dadurch war eine genaue Auswertung der Diagramme möglich.

Entsprechend eines Vorschlags des "Committee on Standardization of ICTA" ⁷⁷⁾ sind im folgenden die wichtigsten Geräte- und Meßdaten angegeben.

Gerätedaten:

Hochtemperaturofen, Bereich: 25 - 1600°C, SiC-Heizelement

TG: TG 1: 125 mg
TG 2: 12,5 mg
DTA: 0.05 mV (automat. Gegenspannung)
DTG: 0.05 mV (" ")
Filter 5
T: 0 - 5 mV (" ")
Registrierung: 6-Farben-Kompensator-Punktendrucker

Meßdaten:

Probengewicht: ca. 20 mg
Referenzmaterial: Al_2O_3
Thermoelement: PtRh10%-Pt
Probenbehälter: Platinbecher mit Quarzeinsatz
Atmosphäre: Stickstoff
Papiervorschub: 5 $\pm$ 120 mm/h
Aufheizrate: 5°C/min

7.5. Schwingungsspektren *)

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer 621 der Firma PERKIN-ELMER aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

7.6. Messung der elektrischen Leitfähigkeit **)

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Proben gepulvert und bei 10 t/cm^2 zu Tabletten gepreßt.

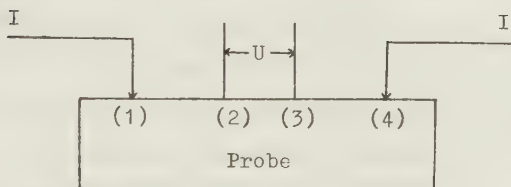
Gemessen wurde der spezifische Widerstand mit der Vier-spitzenmethode von VAN DER PAUW ⁷⁰⁾.

Bei der herkömmlichen Zweipunktmethode wird der zu messende Widerstand durch spannungsabhängige Übergangswiderstände an den Meßspitzen verfälscht. Man mißt also nicht den echten Spannungsabfall über dem Material, sondern zusätzlich den über den Kontakten.

*) Für die Aufnahme der Spektren danke ich
Herrn B. O'BRIEN

**) Für die Erlaubnis zur Durchführung der Messungen danke ich den Herren des Instituts für Werkstoffwissenschaften VI der Universität Erlangen-Nürnberg.

Abb. 7.1: Meßprinzip nach VAN DER PAUW



Bei der Vierspitzenmethode wird nur der Strom durch die Probe über die beiden Kontakte (1) und (4) eingeprägt. Dagegen wird die Spannung U stromlos (sehr hochohmig) an den Spitzen (2) und (3) gemessen. Es ist gleichgültig, ob die Kontakte (2) und (3), die als Potentialsonde wirken, Übergangswiderstände haben oder nicht, solange die Spannungsmessung stromlos erfolgt.

Bei einem Spitzenabstand von 1 mm errechnet sich der spezifische Widerstand ρ für Proben mit einer Dicke $d < s$ und einem Radius $r \gg s$ nach folgender Gleichung:

$$\rho = \frac{V \cdot \pi \cdot d}{I \cdot \ln 2}$$

wobei I : Stromstärke

d : Dicke der Tabletten

V : Potentialdifferenz der
Spitzen (2) und (3)

7.7. Magnetische Messungen

Das magnetische Verhalten von PdTeI und $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$ wurde mit dem Forschungsmagneten B-E10C8 der Firma BRUKER-PHYSIK AG nach der Zylindermethode von GOUY ⁷¹⁾ untersucht. Um die Feldstärke-Abhängigkeit zu überprüfen, kann die Feldstärke H_{max} zwischen 0-12000 Oerstedt variiert werden. Die Abhängigkeit der maximalen Feldstärke von der Stromstärke bei konstanter Spannung wurde durch Eichmessungen mit KCl ($\chi_g = -0.512 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$) bestimmt.

Durchführung und Auswertung:

Unter Vakuum wurden die pulverförmigen Proben in diamagnetische Glasröhrchen von ca. 3 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die Proberöhrchen wurden zuerst leer (um den Diamagnetismus des Glases zu bestimmen), dann gefüllt (mindestens 10 cm Füllhöhe) mit ihrem unteren Ende genau zwischen die Pole des Elektromagneten gebracht, d.h. an die Stelle maximaler Feldstärke. Der obere Teil der Probe befand sich außerhalb des Magnetfeldes. Auf diese Weise erhielt das Röhrchen den gesamten Feldstärkegradienten, eine Größe, die als Gewichtsänderung bei verschiedenen Feldern gemessen werden konnte.

Für die Berechnung der Grammsuszeptibilität χ_g gilt folgende Gleichung:

$$\chi_g = \frac{2 \cdot l \cdot g \cdot \Delta m}{m \cdot H_{\max}^2}$$

l = Füllhöhe
 g = Erdbeschleunigung
 Δm = relative Gewichts Differenz
 m = Substanz einwaage
 $H_{\max}$ = Magnetfeldstärke

Multiplikation von χ_g mit dem Molekulargewicht ergibt die Molsuszeptibilität.

a) Messungen an PdTeI

T = 295 K, l = 11 cm, m = 559.46 mg

$H_{\max}^2$ [10^6 Oerstedt ²]	χ_g [10^{-6} cm ³ /g]
3.0	-0.077
11.3	-0.069
25.3	-0.067
43.9	-0.071
65.0	-0.086
88.7	-0.073
103.8	-0.091
120.1	-0.082
135.5	-0.079

$$\kappa_g (\text{gemittelt}): -0.077 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\kappa_{\text{Mol}} = -0.077 \cdot 10^{-6} \cdot 360.9 = -27.79 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

b) Messungen an $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$

$$T = 295 \text{ K}, l = 10 \text{ cm}, m = 530.11 \text{ mg}$$

$H_{\text{max}}^2 \text{ [} 10^6 \text{ Oersted}^2 \text{]}$	$\kappa_g \text{ [} 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \text{]}$
3.0	-0.12
10.9	-0.14
25.0	-0.09
41.7	-0.10
62.4	-0.13
86.5	-0.14
100.1	-0.15
116.3	-0.16
129.6	-0.16

$$\kappa_g (\text{gemittelt}): -0.13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\kappa_{\text{Mol}} = -0.13 \cdot 10^{-6} \cdot 1082 = -140.66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

7.8. Röntgenographische Untersuchungen

7.8.1. Vorbemerkung

Da für röntgenographische Untersuchungen die Präparate sehr rein sein müssen, wurde bei ihrer Herstellung die Kristallisation so früh als möglich abgebrochen und auf

eine Aufarbeitung der Mutterlaugen verzichtet. Aus diesem Grund wurde auch von einer Angabe der Ausbeuten abgesehen.

7.8.2. Guinieraufnahmen *)

Die Pulveraufnahmen zur Identifizierung und Charakterisierung der Proben wurden an einer Guinier-de-Wolff-II-Kamera der Firma NONIUS und an der Guinier Powder Chamber 621 der Firma HUBER unter Verwendung von CuK_{α} -Strahlung (154.18 pm) hergestellt. Als Eichsubstanz zur Standardisierung der Meßwerte diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A. MERCK) mit der Gitterkonstanten $a = 785.68 \text{ pm}^{78}$). Die Vermessung der Aufnahmen erfolgte mit einem Guinier-Viewer der Firma NONIUS, die Reflexintensitäten wurden mit einem Registrierphotometer der Firma SIEMENS bestimmt.

7.8.3. Einkristallaufnahmen

Für die Herstellung von Einkristallaufnahmen wurden Weissenberg-Kameras (CuK_{α} -Strahlung) der Firmen NONIUS und STOE, EXPLORER (MoK_{α} -Strahlung, 71.069 pm) der Firma STOE und Precession-Kameras (MoK_{α} -Strahlung)

*) Für die Anfertigung der Aufnahmen danke ich Herrn G. LUDWIG.

der Firma NONIUS benutzt. Sämtliche Geräte wurden am Kristalloflex 4 der Firma SIEMENS betrieben.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte nach den üblichen Verfahren 53,79,80).

7.8.4. Messungen am Einkristalldiffraktometer *)

Die Reflexintensitäten für einen dreidimensionalen Datensatz wurden an dem durch einen Prozeßrechner gesteuerten Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Firma PHILIPS bestimmt. Die Messung erfolgte im ω -Scan mit graphit-monochromatisierter MoK_α -Strahlung. Der Untergrund links und rechts vom Reflex wurde jeweils mit der halben Meßzeit bestimmt. Alle 60 Minuten wurden 3 Referenzreflexe zur Überprüfung der Kristallorientierung und zur Ermittlung der Korrekturfaktoren bei eventueller Kristallzersetzung gemessen.

*) Herrn Dr. G. LIEHR danke ich für die Durchführung der Messungen.

7.9. Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am TR 440-Dreifachprozessor ⁸¹⁾ der Firma COMPUTERGESELLSCHAFT KONSTANZ (ehemals TELEFUNKEN) im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Ein Plotter Typ 122 ⁸²⁾ der Firma BENSON erstellte im Off-Line-Betrieb die Zeichnungen.

Folgende Programme wurden benutzt:

1. Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen.
2. Programm LAZY PULVERIX zur Simulation von Pulveraufnahmen.
3. Programm LSTREIF zur Auswertung von Diffraktometerdaten und Absorptionskorrekturen.
4. Programm PATMOD zur Auswertung von PATTERSON-Synthesen.
5. Programm DISTANG zur Berechnung kristallographischer Daten.
6. Programm XANADU zur Berechnung kristallographischer Daten.
7. Programm SHELX-76 zur Strukturbestimmung.
8. Programm ORTEP zum Zeichnen von Kristallstrukturen.

Programmautoren:

1. O. LINDQVIST und F. WENGELIN ⁸³⁾,
FORTRAN-II-Version von M. DRAEGER, Universität Mainz
2. K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE ⁸⁴⁾, Universität
of Geneva
3. J. HORNSTRA und B. STUBBE ⁸⁵⁾, Firma PHILIPS
4. G. LIEHR, Universität Erlangen-Nürnberg
5. H. BURZLAFF und R. BÖHME, Universität Erlangen-Nürnberg
6. P. ROBERTS und G. SHELDRIK, University of Cambridge
7. G. SHELDRIK, University of Cambridge
8. C.K. JOHNSON ⁸⁶⁾, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge

Die genannten Programme wurden von Dr. W. KEHR und
Dr. G. LIEHR auf die Rechenanlage TR 440 abgestimmt.

Für die Überlassung der Programme danke ich den Autoren.

Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-
Nürnberg danke ich für die Unterstützung bei der Durch-
führung der Berechnungen.

8. Auswertung der Guinieraufnahmen

8.1. Guinieraufnahme von $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$

Nr.	$\sin^2 \theta_{gem}$	$\sin^2 \theta_{ber}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.01086	0.01090	739.85	1	1	0	100
2	0.01351	0.01344	663.17	0	2	0	36
3	0.01714	0.01704	588.79	0	0	2	73
4	0.02805	0.02794	460.31	1	1	2	4
5	0.03035	0.03015	442.54	2	0	0	21
		0.03048		0	2	2	
6	0.04748	0.04719	353.79	2	0	2	7
7	0.05380	0.05375	332.35	0	4	0	34
8	0.05506	0.05482	328.55	1	3	2	18
9	0.06080	0.06063	312.65	2	2	2	45
10	0.06839	0.06817	294.79	0	0	4	44
11	0.07148	0.07080	288.34	0	4	2	55
		0.07119		3	1	0	
12	0.07628	0.07612	279.12	1	3	3	6
13	0.07926	0.07907	273.82	1	1	4	17
14	0.08163	0.08161	269.83	0	2	4	6
15	0.08857	0.08823	259.04	3	1	2	18
16	0.09205	0.09153	254.08	1	5	0	18
17	0.09843	0.09807	245.72	3	3	0	10
		0.09832		2	0	4	

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
18	0.10877	0.10857	233.75	1	5	2	9
19	0.12091	0.12058	221.70	4	0	0	26
		0.12095		0	6	0	
20	0.12214	0.12193	220.58	0	4	4	20
21	0.13800	0.13763	207.52	4	0	2	12
		0.13799		0	6	2	
22	0.13959	0.13936	206.50	3	1	4	28
23	0.15208	0.15182	197.68	5	3	0	25
24	0.15993	0.15970	192.77	1	5	4	16
25	0.16917	0.16886	187.43	3	5	2	15
26	0.18925	0.18876	177.21	4	0	4	25
		0.18912		0	6	4	
27	0.22032	0.21999	164.24	3	5	4	28

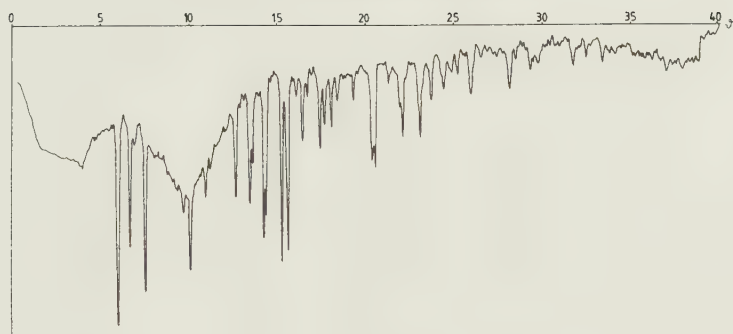


Abb. 8.1: Fotometrierte Guinieraufnahme von

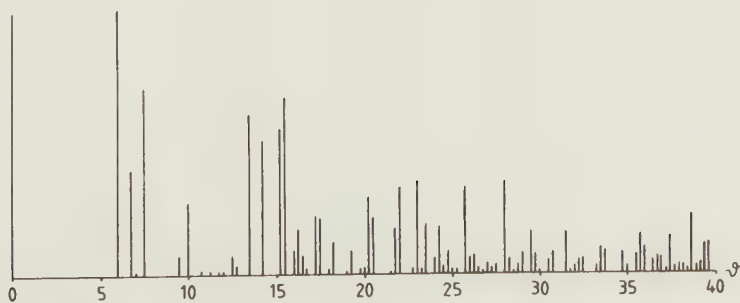
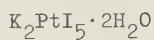
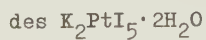


Abb. 8.2: Mit LAZY PULVERIX berechnetes Pulverdiagramm



8.2. Guinieraufnahme von $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.01095	0.01073	736.74	1	1	0	100
2	0.01297	0.01326	676.91	2	0	0	22
3	0.01707	0.01684	590.08	0	0	2	49
4	0.03034	0.03010	442.58	2	0	2	19
5	0.04161	0.04146	377.92	3	1	1	9
6	0.04657	0.04652	357.24	0	2	2	13
7	0.05310	0.05303	334.54	4	0	0	34
8	0.05422	0.05409	331.07	3	1	2	20
9	0.05988	0.05978	315.03	2	2	2	59
10	0.06751	0.06737	296.70	0	0	4	52
11	0.07025	0.06988	290.85	4	0	2	53
		0.07009		1	3	0	
12	0.07529	0.07515	280.95	3	1	3	11
13	0.07826	0.07811	275.57	1	1	4	16
14	0.08708	0.08693	261.24	1	3	2	16
15	0.09017	0.09028	256.72	5	1	0	16
16	0.11921	0.11871	223.28	0	4	0	31
		0.11933		6	0	0	
17	0.12049	0.12041	222.09	4	0	4	20
18	0.13773	0.13747	207.72	1	3	4	29
19	0.14980	0.14964	199.18	5	3	0	27
20	0.15785	0.15766	194.03	5	1	4	14

8.3. Guinieraufnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.0107	0.0108	741.80	2	1	0	100
2	0.0131	0.0131	673.54	0	2	0	51
3	0.0167	0.0168	596.54	0	0	2	86
4	0.0275	0.0276	464.87	2	1	2	6
5	0.0298	0.0299	446.57	0	2	2	27
		0.0300		4	0	0	
6	0.0526	0.0525	336.13	0	4	0	30
7	0.0538	0.0538	332.36	2	3	2	22
8	0.0596	0.0599	315.77	4	2	2	40
9	0.0670	0.0671	297.82	0	0	4	48
10	0.0691	0.0693	293.26	0	4	2	18
11	0.0707	0.0708	289.93	6	1	0	42
12	0.0779	0.0779	276.20	2	1	4	18
13	0.0802	0.0803	272.21	0	2	4	11
14	0.0873	0.0876	260.91	6	1	2	19
15	0.0894	0.0895	257.83	2	5	0	22
16	0.0972	0.0970	247.27	6	3	0	14
		0.0972		4	0	4	
17	0.1180	0.1181	224.42	0	6	0	13
18	0.1194	0.1196	223.10	0	4	4	19
19	0.1197	0.1200	222.82	8	0	0	12
20	0.1379	0.1380	207.59	6	1	4	33

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
21	0.1492	0.1495	199.58	6	5	0	23
22	0.1564	0.1567	194.93	2	5	4	20
23	0.1662	0.1663	189.10	6	5	2	17
24	0.1849	0.1852	179.28	0	6	4	13
25	0.1870	0.1872	178.27	8	0	4	13
26	0.2166	0.2167	165.64	6	5	4	27

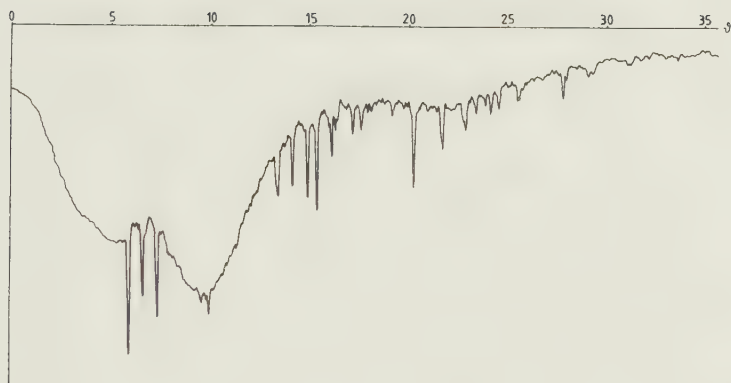


Abb. 8.3: Fotometrierte Guinieraufnahme von

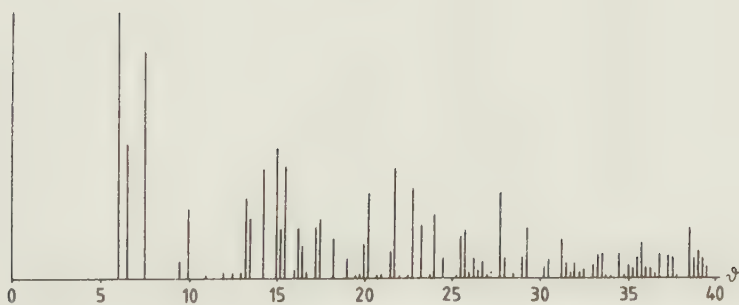
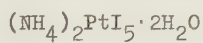
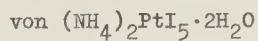


Abb. 8.4: Mit LAZY PULVERIX berechnetes Pulverdiagramm



8.4. Guinieraufnahme von $(N_2H_5)_2PtI_6$

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.01297	0.01315	676.91	1	1	0	60
2	0.01489	0.01489	631.76	0	1	1	100
3	0.01658	0.01678	598.70	1	0	1	22
4	0.02245	0.02254	514.51	0	2	0	5
5	0.02990	0.03008	445.82	2	0	0	28
6	0.05252	0.05262	336.38	2	2	0	19
7	0.05800	0.05823	320.10	1	3	0	18
8	0.05955	0.05957	315.91	0	2	2	81
		0.05997		0	3	1	
9	0.06681	0.06711	298.25	2	0	2	26
10	0.07298	0.07331	285.36	3	1	0	38
11	0.07665	0.07693	278.45	3	0	1	13
12	0.08861	0.08896	258.97	0	1	3	8
13	0.08930	0.08965	257.97	2	2	2	8
14	0.09517	0.09526	249.89	1	3	2	35
15	0.09928	0.09947	244.66	3	2	1	10
16	0.12001	0.12031	222.53	4	0	0	13
17	0.12692	0.12718	216.39	0	4	2	12
18	0.13410	0.13403	210.52	0	3	3	13
19	0.14798	0.14813	200.40	0	0	4	10
20	0.15526	0.15542	195.64	3	3	2	45
21	0.17954	0.17988	181.94	4	2	2	15

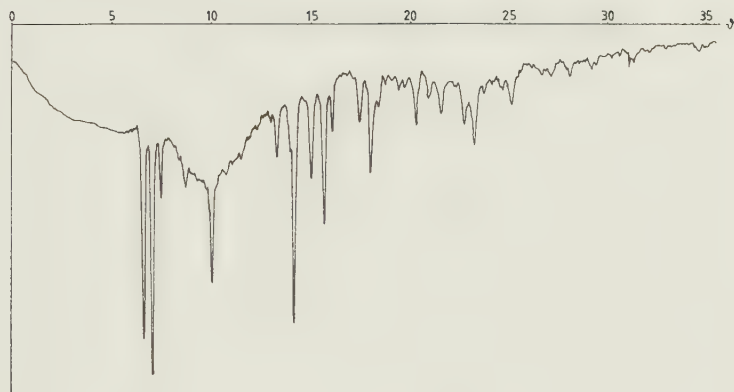


Abb. 8.5: Fotometrierte Guinieraufnahme von

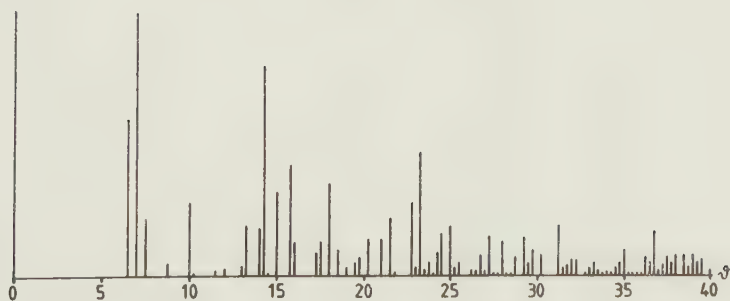
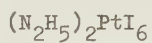
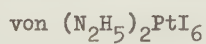


Abb. 8.6: Mit LAZY PULVERIX berechnetes Pulverdiagramm



8.5. Guinieraufnahme von $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.01071	0.01092	744.80	1	1	0	100
2	0.01392	0.01407	653.32	2	0	0	43
3	0.01605	0.01618	608.46	0	0	2	88
4	0.02717	0.02710	467.73	1	1	2	8
5	0.02917	0.02961	451.35	0	2	0	17
6	0.03020	0.03025	443.59	2	0	2	7
7	0.04364	0.04368 0.04381	369.02	2 0	2 1	0 3	5
8	0.04538	0.04579	361.88	0	2	2	4
9	0.05503	0.05523	328.62	3	1	2	17
10	0.05615	0.05626	325.33	4	0	0	33
11	0.05764	0.05788	321.09	2	1	3	5
12	0.05952	0.05986	316.00	2	2	2	43
13	0.06453	0.06473	303.47	0	0	4	48
14	0.06995	0.07014	291.48	1	3	0	40
15	0.07230	0.07245	286.70	4	0	2	21
16	0.07532	0.07565	280.89	1	1	4	17
17	0.07827	0.07880	275.55	2	0	4	7
18	0.08598	0.08632	262.91	1	3	2	19
19	0.09401	0.09434	251.43	0	2	4	8
20	0.09500	0.09531	250.11	5	1	0	21

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
21	0.09786	0.09827	246.43	3	3	0	6
22	0.11124	0.11150	231.13	5	1	2	9
23	0.11803	0.11844	224.39	0	4	0	12
24	0.12072	0.12099	221.87	4	0	4	19
25	0.12630	0.12659	216.92	6	0	0	10
26	0.13465	0.13462	210.08	0	4	2	36
		0.13487		1	3	4	
27	0.14233	0.14278	204.34	6	0	2	6
28	0.15428	0.15454	196.26	5	3	0	22
29	0.15979	0.16005	192.85	5	1	4	18
30	0.17039	0.17072	186.76	5	3	2	16
31	0.17444	0.17470	184.58	4	4	0	9
32	0.18295	0.18317	180.23	0	4	4	12
33	0.21900	0.21927	164.73	5	3	4	23

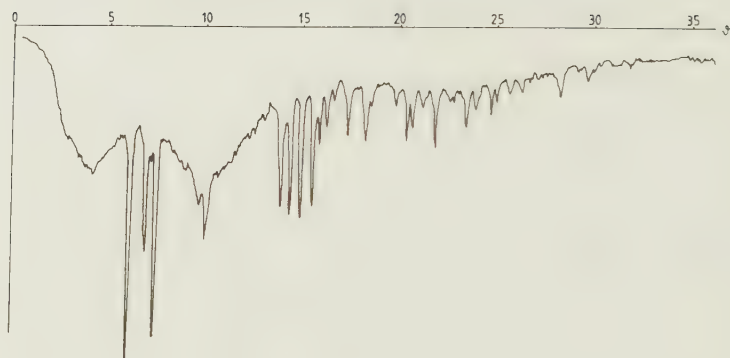


Abb. 8.7: Fotometrierte Guinieraufnahme von

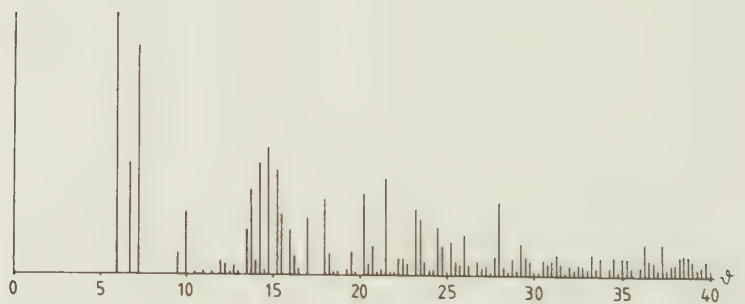
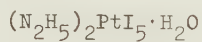
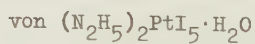


Abb. 8.8: Mit LAZY PULVERIX berechnetes Pulverdiagramm



8.6. Guinieraufnahme von $K_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$

Die angegebenen Meßwerte wurden an einer Probe bestimmt, deren Zusammensetzung einem $x \approx 0.5$ entsprach. Die Werte der übrigen Phasen mit $x \approx 0.2$ und 0.1 stimmten im Bereich der Fehlergrenzen der ϑ -Messung eines hochauflösenden Huber - Guinierdiagramms überein.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{gem}$	$\sin^2 \vartheta_{ber}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.01429	0.01434	644.99	1	1	1	90
2	0.01912	0.01912	557.45	2	0	0	100
3	0.05246	0.05258	336.58	3	1	1	29
4	0.05724	0.05736	322.22	2	2	2	97
5	0.07633	0.07648	279.03	4	0	0	91
6	0.09053	0.09082	256.21	3	3	1	10
7	0.09524	0.09560	249.80	4	2	0	63
8	0.12849	0.12907	215.06	5	1	1	19
				3	3	3	
9	0.15206	0.15297	197.69	4	4	0	74
10	0.16625	0.16731	189.07	5	3	1	21
11	0.17114	0.17209	170.50	6	0	0	32
12	0.20910	0.21033	168.59	6	2	2	19
13	0.22823	0.22945	161.36	4	4	4	22
14	0.24192	0.24379	156.73	7	1	1	18
15	0.24698	0.24857	155.12	6	4	0	13
				7	3	1	
16	0.28034	0.28203	145.60	5	5	3	10

8.7. Guinieraufnahme von Pd₃Te₂I₄

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.00663	0.00679	946.76	0	2	0	14
2	0.00998	0.00974	771.67	1	0	0	21
3	0.01170	0.01144	712.70	1	1	0	4
4	0.01651	0.01654	599.96	1	2	0	5
5	0.03914	0.03897	389.66	2	0	0	5
6	0.04086	0.04067	381.37	2	1	0	6
7	0.05732	0.05752	321.99	2	0	1	47
8	0.07419	0.07420	283.03	0	0	2	100
9	0.08160	0.08150	269.87	2	5	0	32
10	0.12117	0.12152	221.46	3	3	1	10
11	0.13326	0.13342	211.18	3	4	1	9
12	0.14836	0.14871	200.14	3	5	1	55
13	0.15547	0.15588	195.51	4	0	0	51
14	0.17440	0.17443	184.60	4	0	1	5
15	0.20581	0.20592	169.93	2	0	3	9
16	0.22967	0.23008	160.86	4	0	2	25
17	0.29661	0.29680	141.55	0	0	4	15
18	0.37073	0.37088	126.61	6	1	1	10

8.8. Guinieraufnahme von "PtTeI"

Nr.	$\sin^2 \theta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber}}$	d_{gem}	h	k	l	Int.
1	0.00952	0.00961	789.90	1	0	0	15
2	0.02874	0.02884	454.75	1	1	1	27
3	0.05760	0.05769	321.20	2	1	1	11
4	0.07688	0.07692	278.03	2	2	0	100
5	0.15379	0.15383	196.58	4	0	0	78
6	0.23069	0.23075	160.50	4	2	2	22
7	0.30755	0.30766	139.01	4	4	0	11

9. Struktururfaktoren

9.1. Struktururfaktoren des $K_2PtI_5 \cdot 2H_2O$

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
2	0	2	775	334	7	7	0	357	355	8	2	1	133	-129	5	11	1	41	-49	6	6	2	397	400
4	0	2	1642	1671	0	8	0	544	557	1	3	1	129	-125	2	12	1	43	-41	8	6	2	83	81
6	0	5	855	849	2	3	0	63	-65	3	3	1	127	-123	4	12	1	47	-45	1	7	2	324	-314
8	0	0	222	273	5	8	0	225	223	5	3	1	174	-180	1	13	1	38	-35	3	7	2	215	212
3	1	0	1352	1425	6	8	0	228	234	7	3	1	116	-117	3	13	1	43	-19	5	7	2	438	-442
5	1	0	170	179	3	8	0	59	-52	9	3	1	123	-115	2	14	1	35	-21	7	7	2	253	273
7	1	0	858	835	1	9	0	545	534	2	4	1	223	-205	0	0	2	1193	1174	3	8	2	268	262
9	1	0	170	179	3	9	0	816	822	4	4	1	93	-74	2	0	2	474	496	2	8	2	579	-575
0	2	0	875	333	5	9	0	173	175	8	4	1	183	-181	4	0	2	830	831	4	8	2	59	86
2	2	0	115	-115	7	9	0	525	517	8	4	1	68	-64	6	0	2	729	716	5	8	2	56	61
4	2	0	319	393	0	10	0	1243	1241	1	5	1	222	212	8	0	2	254	199	1	9	2	216	212
6	2	0	345	331	2	10	0	526	524	3	5	1	225	-231	1	1	2	308	301	3	9	2	545	540
8	2	0	78	-87	4	10	0	817	828	5	5	1	76	-74	3	1	2	795	821	5	9	2	43	33
1	3	0	275	212	6	10	0	567	564	7	5	1	107	-104	5	1	2	120	-114	7	9	2	415	405
3	3	0	61	333	3	11	0	457	453	9	5	1	153	-123	7	1	2	593	587	0	10	2	845	820
5	3	0	275	-237	3	11	0	679	679	2	6	1	111	-107	9	1	2	157	161	2	10	2	375	327
7	3	0	77	412	5	11	0	135	137	4	6	1	184	-179	5	2	2	554	525	4	10	2	523	529
9	3	0	52	80	5	12	0	317	311	6	6	1	184	-187	2	2	2	924	-954	6	10	2	442	448
0	4	0	1540	1487	4	12	0	63	-57	8	6	1	59	-58	4	2	2	104	102	1	11	2	237	230
2	4	0	374	374	1	12	0	171	170	1	7	1	93	-93	6	2	2	66	56	3	11	2	454	463
4	4	0	706	703	1	13	0	37	42	3	7	1	94	-92	8	2	2	136	-176	5	11	2	124	97
6	4	0	940	943	0	13	0	203	205	5	7	1	125	-127	1	3	2	667	-638	0	12	2	176	177
8	4	0	140	149	0	14	0	511	532	1	7	1	37	-13	4	3	2	329	311	1	12	2	246	-157
1	5	0	1178	1158	2	14	0	234	225	7	8	1	33	-11	5	3	2	575	-591	4	12	2	54	63
3	5	0	1927	1592	2	0	1	133	-159	4	8	1	83	-87	7	3	2	330	374	1	15	2	147	-147
5	5	0	350	362	4	0	1	74	73	6	8	1	74	-73	9	3	2	61	-62	3	13	2	105	102
7	5	0	717	713	6	0	1	307	-305	8	8	1	93	-73	2	4	2	1261	1013	0	14	2	352	274
9	5	0	255	251	8	0	1	65	-57	1	9	1	31	14	2	4	2	62	-50	2	14	2	87	92
0	6	0	1550	1459	1	1	1	67	75	3	9	1	92	-93	4	4	2	667	477	2	0	3	36	-32
2	6	0	377	331	3	1	1	278	-285	5	9	1	79	-80	6	4	2	384	384	4	0	3	149	148
4	6	0	57	55	5	1	1	34	-31	7	9	1	63	-63	8	4	2	63	-63	6	0	3	138	135
6	6	0	562	563	7	1	1	112	-105	2	10	1	99	-102	5	5	2	252	258	3	0	3	138	135
8	6	0	159	146	9	1	1	134	-125	4	10	1	29	-5	7	5	2	663	693	1	1	3	234	236
1	7	0	65	73	2	2	1	84	-83	0	10	1	123	-124	0	6	2	820	787	3	1	3	12	85
3	7	0	500	506	4	2	1	174	-183	1	11	1	59	59	2	6	2	63	61	5	1	3	133	134
5	7	0	119	-114	6	2	1	123	-120	3	11	1	77	-74	4	6	2	478	478	7	1	3	170	174

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
9	1	3	35	10	1	11	3	61	93	2	6	4	380	367	2	2	5	179	-180	1	13	5	49	45
2	2	3	80	-82	3	11	3	33	2	4	6	4	724	733	4	2	5	85	67	0	0	6	965	929
4	2	3	352	375	5	11	3	55	45	6	6	4	405	499	6	2	5	224	-228	2	0	6	475	490
6	2	3	69	-61	2	12	3	33	-14	9	6	4	151	154	8	2	5	26	-11	4	0	6	652	677
8	2	3	213	207	4	12	3	119	120	1	7	4	38	85	1	3	5	153	141	6	0	6	557	574
1	3	3	79	76	1	13	3	103	105	3	7	4	425	420	3	3	5	113	-112	8	0	6	228	218
3	3	3	155	-151	3	13	3	32	-27	5	7	4	79	-71	5	3	5	104	-109	1	1	6	272	221
5	3	3	172	177	5	13	3	74	72	7	7	4	203	205	7	3	5	35	-10	3	1	6	505	517
7	3	3	107	106	2	0	4	1967	1877	9	7	4	445	-433	2	4	5	251	-252	7	1	6	454	459
9	3	3	37	9	4	0	4	1157	1204	2	8	4	53	-41	4	4	5	124	-124	5	1	8	44	57
2	4	3	43	38	6	0	4	753	763	4	8	4	200	195	6	4	5	207	-208	2	2	6	357	347
4	4	3	272	273	8	0	4	280	276	6	8	4	100	133	8	4	5	38	27	2	2	6	504	-512
6	4	3	30	3	1	1	4	723	737	1	9	4	487	479	1	5	5	341	331	4	2	6	100	107
8	4	3	141	138	3	1	4	1145	1235	3	9	4	695	706	3	5	5	276	-275	6	2	6	78	75
1	5	3	47	39	5	1	4	218	-220	5	9	4	100	184	5	5	5	40	-45	9	2	6	52	-77
3	5	3	57	56	7	1	4	715	716	9	9	4	483	451	7	5	5	129	-126	1	3	6	379	-316
5	5	3	75	71	9	1	4	177	183	0	10	4	1103	1271	2	6	5	179	-176	3	3	6	222	232
7	5	3	177	158	0	2	4	708	677	2	10	4	472	489	4	6	5	129	134	5	3	6	317	-317
2	6	3	39	-20	2	2	4	64	-59	4	10	4	715	728	6	6	5	251	-256	7	3	6	264	278
4	6	3	176	177	4	2	4	320	336	6	10	4	501	504	1	7	5	182	76	0	4	6	751	32
6	6	3	42	30	6	2	4	284	287	1	11	4	444	442	3	7	5	155	-152	2	4	6	132	120
8	6	3	121	122	3	3	4	59	-52	3	11	4	600	614	5	7	5	83	-78	4	4	6	400	401
1	7	3	275	205	3	3	4	155	187	5	11	4	192	185	7	7	5	42	11	6	4	6	328	328
3	7	3	43	-22	5	3	4	475	511	9	12	4	287	269	2	8	5	95	-86	8	4	6	155	105
5	7	3	124	127	5	3	4	138	-137	2	12	4	52	-37	4	8	5	62	59	1	5	6	377	369
7	7	3	123	120	7	3	4	353	353	4	12	4	147	158	6	8	5	140	-148	3	5	6	759	769
2	8	3	7	-80	0	4	4	1307	1271	1	13	4	53	46	1	9	5	134	135	3	5	6	349	310
4	8	3	213	215	2	4	4	380	380	3	13	4	170	177	3	9	5	138	-140	7	5	6	520	512
6	8	3	54	-40	4	4	4	534	821	2	0	5	238	-242	5	9	5	54	-51	0	6	6	617	600
1	9	3	121	129	8	4	4	157	152	4	0	5	233	237	2	10	5	140	-138	2	6	6	157	155
3	9	3	79	78	1	5	4	1037	1003	3	0	5	46	37	4	10	5	184	178	4	6	6	397	398
5	9	3	111	103	3	5	4	1307	1341	1	1	5	284	285	3	11	5	145	-115	6	6	6	331	335
7	9	3	41	18	5	5	4	263	363	3	1													
2	10	3	101	103	5	5	4	263	363	3	1													
4	10	3	172	104	7	5	4	795	791	5	1	5	84	-84	2	12	5	72	-74	3	7	7	245	-274
6	10	3	38	20	0	6	4	1262	1237	7	1	5	31	-31	2	12	5	78	38	3	7	7	245	-274

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC		
0	8	6	176	133	5	5	7	62	-61	7	3	8	220	220	2	4	9	180	-185	5	5	10	315	317	2	2	11	143	-150	2	4	11	109	-126		
2	8	5	334	-322	5	5	7	48	31	3	4	8	762	756	4	4	9	163	174	0	6	10	400	387	4	2	11	237	254	4	4	11	174	201		
4	8	5	72	72	2	6	7	134	137	2	4	8	335	332	6	4	9	215	-216	2	6	10	246	242	1	3	11	272	282	1	5	11	172	181		
1	9	6	232	230	4	6	7	213	217	6	4	8	387	390	3	5	9	260	-201	3	5	10	350	357	2	4	12	124	126	2	4	12	261	275		
3	9	6	428	428	6	6	7	93	-91	1	5	8	705	592	2	6	9	145	-145	0	8	10	142	139	1	7	10	187	178	1	5	12	411	398		
5	9	6	7	33	1	7	7	287	283	3	5	8	841	849	4	6	9	171	173	2	8	10	79	-66	2	4	12	242	246	2	4	12	242	246		
0	10	6	649	651	5	7	7	83	81	0	6	8	467	754	1	7	9	157	154	1	9	10	234	234	2	8	10	128	-127	2	8	10	128	-127		
2	10	6	374	274	2	8	7	117	-116	2	6	8	326	319	3	7	9	129	-125	2	0	11	128	-127	2	0	11	128	-127	2	0	11	128	-127		
4	10	6	458	446	4	8	7	225	223	4	6	8	409	455	5	7	9	92	-82	4	0	11	153	162	4	0	11	153	162	4	0	11	153	162		
1	11	6	24	234	6	8	7	119	-113	6	6	3	351	352	2	8	9	92	-82	1	1	11	218	221	1	1	11	218	221	1	1	11	218	221		
5	11	6	365	374	1	9	7	100	179	3	7	6	248	247	4	8	9	118	120	3	1	11	18	-112	3	1	11	18	-112	3	1	11	18	-112		
0	12	6	138	143	3	9	7	75	-83	2	8	8	56	47	4	8	9	155	153	5	1	11	20	16	4	2	12	362	374	4	2	12	362	374		
2	12	6	134	-132	2	10	7	51	-65	0	8	5	247	241	3	9	9	105	-114	2	10	9	113	-111	4	2	12	222	224	4	2	12	222	224		
2	0	7	123	-132	2	10	7	133	133	2	8	8	56	47	0	0	10	619	575	0	0	10	619	575	1	3	11	253	250	1	3	11	253	250		
4	0	7	265	231	1	11	7	104	107	4	8	3	100	156	2	0	10	444	463	2	0	10	444	463	3	3	11	149	-153	3	3	11	149	-153		
8	0	7	142	140	5	11	7	47	-64	1	9	5	266	324	4	0	10	444	463	4	0	10	444	463	2	4	11	101	-102	2	4	11	101	-102		
1	1	7	377	254	6	0	7	1260	1222	3	9	5	452	457	6	0	10	395	396	4	4	11	180	184	4	4	11	180	184	4	4	11	180	184		
5	1	7	77	79	2	5	8	541	554	1	10	5	605	676	1	10	5	324	324	1	5	11	159	156	1	5	11	159	156	1	5	11	159	156		
5	1	7	74	77	4	0	3	753	781	2	10	5	397	375	3	1	10	387	399	3	5	11	93	-94	3	5	11	93	-94	3	5	11	93	-94		
2	2	7	192	156	6	0	8	517	525	1	11	5	322	329	5	1	10	180	184	2	6	11	106	-99	2	6	11	106	-99	2	6	11	106	-99		
4	2	7	355	362	1	1	8	524	505	2	0	9	193	-193	0	2	10	227	226	0	2	10	227	226	1	7	11	200	193	1	7	11	200	193		
6	2	7	170	167	3	1	8	617	723	4	0	9	240	247	2	2	10	110	-101	4	2	10	114	121	2	0	12	362	374	2	0	12	362	374		
8	2	7	203	173	5	1	3	243	241	6	0	9	279	-283	1	1	9	286	282	1	3	10	60	-45	1	1	12	291	294	1	1	12	291	294		
1	3	7	376	375	7	1	8	456	461	3	1	9	216	-226	3	3	10	157	162	3	3	10	157	162	3	1	12	321	333	3	1	12	321	333		
3	3	7	107	-173	0	2	3	366	366	5	1	9	23	-19	5	3	10	64	-34	0	2	12	115	115	0	2	12	115	115	0	2	12	115	115		
5	3	7	176	119	1	2	3	201	207	2	2	9	151	-155	0	4	10	465	445	2	2	12	82	89	2	2	12	82	89	2	2	12	82	89		
7	3	7	128	187	6	2	3	179	193	4	2	9	163	-169	4	10	242	237	1	3	12	93	96	1	3	12	93	96	1	3	12	93	96			
2	4	7	68	-36	1	3	3	142	140	6	2	9	172	-175	4	10	301	303	0	4	12	347	334	0	4	12	347	334	0	4	12	347	334			
4	4	7	273	293	1	3	3	282	285	1	3	9	215	209	1	5	10	480	462	2	4	12	242	246	2	4	12	242	246	2	4	12	242	246		
6	4	7	119	-124	3	3	3	282	285	1	3	9	215	209	3	5	10	490	498	3	5	10	490	498	1	5	12	411	398	1	5	12	411	398		
1	5	7	187	178	5	3	3	37	-33	1	3	9	35	-29																						
H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC		
2	2	11	143	-150	2	4	11	109	-126	2	6	11	114	-105	1	1	12	314	127	1	3	12	100	94	1	3	12	100	94	1	3	12	100	94		
4	2	11	237	254	4	4	11	174	201	1	7	11	216	209	3	1	12	346	367	0	4	12	375	378	0	4	12	375	378	0	4	12	375	378		
1	3	11	272	282	1	5	11	172	181	0	0	12	630	590	0	2	12	124	126	2	4	12	261	275	2	4	12	261	275	2	4	12	261	275		
3	3	11	160	-154	3	5	11	100	-101	2	0	12	390	404	2	2	12	89	94	2	2	12	89	94	1	5	12	443	435	1	5	12	443	435		

9.2. Strukturfaktoren des $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
2	0	0	6,79	715	6	4	0	293	942	1	9	0	135	145	15	3	1	134	-44	12	8	1	80	-49
4	0	0	13,78	1533	8	4	0	171	163	3	0	0	0	0	15	0	1	106	206	1	9	1	171	-170
6	0	0	13,5	1577	10	4	0	902	771	5	7	0	196	196	2	4	1	236	-295	3	9	1	124	-132
8	0	0	2,3	395	12	4	0	203	173	7	9	0	113	61	4	4	1	99	-105	5	9	1	161	-167
10	0	0	11,9	1145	14	4	0	204	241	9	9	0	144	172	6	4	1	74	11	7	9	1	100	-90
12	0	0	2,79	284	16	4	0	254	244	0	10	0	668	703	8	4	1	129	-145	9	9	1	87	-69
14	0	0	3,5	344	1	5	0	198	187	2	10	0	355	369	10	4	1	97	23	0	10	1	182	-208
16	0	0	2,5	338	3	5	0	135	-113	4	10	0	473	478	14	4	1	126	-26	2	10	1	100	-74
3	1	0	2,2	246	5	5	0	235	232	6	10	0	473	479	1	5	1	127	-121	4	10	1	103	-125
5	1	0	10,79	1155	5	5	0	76	-43	9	10	0	234	236	3	5	1	256	-251	6	10	1	112	-114
7	1	0	1,7	137	9	5	0	172	152	1	11	0	238	244	5	5	1	79	-14	8	10	1	60	-52
9	1	0	4,1	432	11	5	0	170	164	3	11	0	123	125	7	5	1	157	-163	1	11	1	46	-65
11	1	0	6,5	461	13	5	0	89	-35	5	1	1	135	146	9	5	1	99	-75	3	11	1	81	-106
13	1	0	5,6	463	15	5	0	213	193	7	1	1	285	-325	11	5	1	63	-42	5	0	2	1255	1555
15	1	0	3,59	32	17	5	0	876	243	9	1	1	332	-353	13	5	1	105	-47	7	0	2	754	724
17	1	0	7,9	85	19	5	0	363	345	7	1	1	161	-175	15	5	1	71	-13	4	0	2	892	955
0	2	0	6,68	625	4	6	0	601	653	9	1	1	63	5	0	6	1	453	-456	6	0	2	638	742
2	2	0	78	80	6	6	0	377	561	11	1	1	69	71	2	6	1	77	-47	8	0	2	270	290
4	2	0	2,79	336	8	6	0	104	166	13	1	1	70	-29	4	6	1	207	-212	10	0	2	617	535
6	2	0	3,77	343	10	6	0	492	477	15	1	1	93	-43	6	6	1	229	-242	12	0	2	176	190
8	2	0	5,6	49	12	6	0	147	157	0	2	1	247	-258	10	6	1	146	-146	14	0	2	243	229
10	2	0	3,79	410	14	6	0	187	172	2	2	1	52	-5	12	6	1	83	-42	16	0	2	246	225
12	2	0	35	37	16	7	0	1015	1024	4	2	1	203	-206	14	6	1	75	-41	1	1	2	371	350
14	2	0	150	139	3	7	0	410	337	6	2	1	147	-143	1	7	1	130	-143	3	1	2	639	-676
16	2	0	102	176	5	7	0	1095	1070	8	2	1	57	37	3	7	1	144	-148	5	1	2	673	459
1	3	0	1726	1598	7	7	0	354	361	10	2	1	93	-102	5	7	1	134	-146	7	1	2	255	-255
3	3	0	3,6	537	9	7	0	500	477	12	2	1	78	-33	7	7	1	50	-67	9	1	2	155	149
5	3	0	1,739	339	11	7	0	452	457	14	2	1	33	-13	9	7	1	123	-92	11	1	2	246	249
7	3	0	455	464	13	7	0	131	121	15	2	1	61	-7	11	7	1	77	-58	13	1	2	176	-138
9	3	0	6,71	673	0	8	0	362	361	1	3	1	364	-350	13	7	1	125	-34	15	1	2	268	248
11	3	0	656	651	2	8	0	95	-56	3	3	1	146	145	0	8	1	71	-15	0	2	2	748	55
13	3	0	138	127	4	8	0	193	204	5	3	1	125	-337	2	8	1	227	-230	2	2	2	1211	-1449
15	3	0	451	390	6	8	0	173	207	7	3	1	76	-25	4	8	1	115	-73	4	2	2	61	-60
0	4	0	1805	1704	8	8	0	102	-32	9	3	1	90	-103	6	8	1	112	-55	6	2	2	137	145
2	4	0	308	366	10	8	0	229	242	11	3	1	97	-80	8	8	1	142	-150	8	2	2	601	-637
4	4	0	1093	1037	12	8	0	60	37	13	3	1	60	8	10	8	1	182	-9	10	2	2	364	373
H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
12	2	2	2,20	-137	3	7	2	5,15	498	6	2	3	78	38	14	6	3	97	5	5	1	4	920	972
14	2	2	77	36	5	7	2	6,53	643	8	2	3	119	-99	1	7	3	155	179	7	1	4	126	125
16	2	2	1,54	132	7	7	2	3,37	344	10	2	3	63	43	3	7	3	164	183	9	1	4	354	381
1	3	2	8,97	737	9	7	2	3,44	369	12	2	3	62	-3	5	7	3	189	171	11	1	4	462	408
3	3	2	3,32	369	11	7	2	3,35	327	14	2	3	104	-9	7	7	3	55	95	13	1	4	59	36
5	3	2	9,13	654	13	7	2	1,53	134	16	2	3	49	3	9	7	3	133	106	15	1	4	318	290
7	3	2	2,17	240	0	8	2	2,69	270	1	3	3	156	149	11	7	3	120	89	0	2	4	572	527
9	3	2	4,6	430	2	8	2	1,47	-156	3	3	3	257	-266	13	7	3	127	44	2	2	4	92	87
11	3	2	3,7	277	4	8	2	89	75	5	3	3	175	183	0	8	3	135	92	4	2	4	272	286
13	3	2	2,6	64	6	8	2	1,30	140	7	3	3	104	-73	8	3	3	305	354	6	2	4	300	316
15	3	2	3,2	237	8	8	2	1,07	-97	9	3	3	87	23	4	8	3	147	149	8	2	4	52	48
0	4	2	3,8	310	10	8	2	1,78	199	11	3	3	35	24	6	3	3	109	118	10	2	4	366	375
2	4	2	2,79	244	12	8	2	93	-22	13	3	3	79	-36	8	8	3	194	194	12	2	4	76	42
4	4	2	4,38	400	1	9	2	1,56	136	15	3	3	42	23	10	8	3	83	47	14	2	4	153	131
6	4	2	5,3	499	3	9	2	1,85	-105	0	4	3	76	14	1	9	3	93	97	16	2	4	183	169
8	4	2	1,6	127	5	9	2	2,07	293	2	4	3	442	439	3	9	3	77	30	1	3	4	1578	1697
10	4	2	4,2	445	7	9	2	55	-65	4	4	3	241	244	5	9	3	98	70	3	3	4	430	611
12	4	2	1,17	74	9	9	2	0,7	73	6	4	3	115	116	7	9	3	55	26	5	3	4	1430	1421
14	4	2	1,54	133	0	10	2	1,54	566	8	4	3	232	232	9	9	3	103	13	7	3	4	376	388
1	5	2	1,1	31	12	4	2	3,58	374	10	4	3	77	-47	0	10	3	118	152	9	3	4	576	583
3	5	2	1,9	-729	4	10	2	4,35	467	14	4	3	118	54	2	10	3	86	33	11	3	4	562	568
5	5	2	3,77	380	6	10	2	3,71	403	1	5	3	142	140	6	10	3	107	76	13	3	4	80	111
7	5	2	4,57	-444	8	10	2	2,42	247	3	5	3	263	252	1	11	3	147	139	0	4	4	1533	1431
9	5	2	78	-48	1	11	2	2,28	254	5	5	3	30	28	3	11	3	171	174	2	4	4	323	305
11	5	2	1,48	145	3	11	2	1,73	167	7	5	3	146	169	0	0	4	2627	2459	4	4	4	922	873
13	5	2	1,76	-103	1	1	3	1,27	120	9	5	3	106	77	2	0	4	577	547	6	4	4	827	828
15	5	2	1,66	144	3	1	3	4,55	557	11	5	3	81	43	6	0	4	253	1302	8	4	4	193	147
2	6	2	7,9	755	5	1	3	2,78	299	13	5	3	49	51	3	0	4	229	1353	10	4	4	651	591
0	6	2	1,7	-55																				

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
11	3	4	171	161	11	1	5	125	123	6	6	5	277	-277	9	1	6	165	179	2	6	6	126	41
13	5	4	38	-23	15	1	5	47	7	3	6	5	97	-71	11	1	6	245	246	4	6	6	330	318
0	6	4	100	743	15	1	5	123	45	10	6	5	176	-167	13	1	6	96	-73	6	6	6	348	337
2	6	4	321	331	0	2	5	239	-284	12	6	5	97	-67	15	1	6	255	222	8	6	6	58	39
4	6	4	534	525	2	2	5	87	-26	3	7	5	64	-43	0	2	6	569	628	10	6	6	339	343
6	6	4	539	531	2	2	5	211	-221	1	7	5	74	-70	2	2	6	607	-631	12	6	6	39	52
8	6	4	10	151	6	2	5	182	-175	5	7	5	165	-77	4	2	6	225	215	1	7	6	474	351
10	6	4	439	420	8	2	5	73	-23	7	7	5	67	-7	0	2	6	265	215	3	7	6	506	524
12	6	4	140	142	10	2	5	125	-116	9	7	5	77	-36	3	2	6	379	-362	5	7	6	506	524
1	7	4	872	765	12	2	5	71	-53	11	7	5	67	-21	10	2	6	358	352	7	7	6	282	231
3	7	4	326	336	14	2	5	76	-26	0	8	5	105	104	12	2	6	117	-97	9	7	6	332	277
5	7	4	72	931	1	3	5	365	-355	2	8	5	133	-72	14	2	6	114	62	11	7	6	236	274
7	7	4	326	315	3	3	5	71	-14	4	5	5	86	36	1	3	6	679	641	0	8	6	268	271
9	7	4	40	437	5	3	5	339	-243	6	4	5	75	37	3	3	6	357	309	2	8	6	91	-65
11	7	4	444	405	7	3	5	92	-83	8	5	5	75	-53	5	3	6	699	722	4	8	6	143	115
0	8	4	35	340	9	3	5	116	-130	10	3	5	101	55	7	3	6	223	220	6	8	6	147	157
2	8	4	178	170	11	3	5	111	-107	1	9	5	180	-201	9	3	6	361	365	8	8	6	71	-43
4	8	4	133	221	13	3	5	92	-53	3	9	5	127	-163	11	3	6	318	339	10	8	6	263	190
6	8	4	106	29	15	3	5	374	317	5	9	5	147	-168	13	3	6	122	69	1	9	6	166	157
8	8	4	253	229	2	4	5	71	-42	7	9	5	129	-122	15	3	6	281	247	3	9	6	159	-52
1	9	4	13	151	6	4	5	136	81	0	10	5	155	-180	0	4	6	732	671	5	9	6	277	271
3	9	4	118	80	2	4	5	137	133	2	10	5	92	-72	2	4	6	245	234	7	9	6	57	-26
5	9	4	17	67	3	4	5	76	-16	4	10	5	124	-113	4	4	6	430	414	0	10	6	421	454
7	9	4	119	122	10	4	5	95	83	6	10	5	97	-122	6	4	6	438	432	2	10	6	337	311
9	9	4	61	622	12	4	5	95	8	0	10	6	726	958	8	4	6	725	131	4	10	6	359	372
0	10	4	397	427	1	5	5	37	-51	2	10	6	555	531	10	4	6	311	388	1	1	7	219	220
2	10	4	398	323	3	5	5	130	-145	4	10	6	728	719	12	4	6	162	90	3	1	7	448	443
4	10	4	452	432	5	5	5	72	25	6	10	6	551	605	14	4	6	147	149	5	1	7	93	46
6	10	4	237	248	7	5	5	74	-77	8	10	6	242	252	1	5	6	97	83	7	1	7	272	283
8	10	4	237	248	9	5	5	74	-77	10	10	6	498	526	3	5	6	457	-436	9	1	7	149	137
1	11	4	3	314	11	5	5	67	-17	12	10	6	174	167	5	5	6	377	374	11	1	7	87	57
3	11	5	78	-41	13	5	5	98	-27	14	10	6	229	199	7	5	6	285	-253	13	1	7	94	96
5	11	5	388	421	0	6	5	474	-74	3	1	6	397	363	9	5	6	98	46	15	1	7	69	27
7	11	5	52	7	2	6	5	142	-155	1	1	6	336	-325	11	5	6	185	156	0	2	7	88	-48
9	11	5	70	99	4	6	5	261	-273	7	1	6	572	590	13	5	6	84	-95	2	2	7	170	-175
															0	6	6	648	623	4	2	7	95	-63

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
6	2	7	97	-51	9	7	7	126	77	3	3	8	194	231	3	9	8	98	92	0	6	9	333	-327
8	2	7	135	-116	0	8	7	111	110	5	3	8	837	859	5	9	8	156	187	2	6	9	130	-148
10	2	7	29	-16	2	8	7	241	251	7	3	8	218	234	1	1	9	296	303	4	6	9	221	-210
12	2	7	2	-32	4	8	7	134	144	9	3	8	380	352	3	1	9	113	112	6	6	9	211	-203
14	2	7	31	-82	6	8	7	133	114	11	3	8	573	554	5	1	9	332	331	8	6	9	79	-88
1	3	7	26	-195	8	8	7	109	157	13	3	8	67	77	7	1	9	84	96	10	6	9	139	-126
3	3	7	252	-269	9	7	7	95	-57	0	4	8	258	938	9	1	9	72	124	1	7	9	69	45
5	3	7	71	17	3	9	7	56	-70	2	4	8	154	135	11	1	9	122	115	3	7	9	95	43
7	3	7	118	-133	5	9	7	56	-35	4	4	8	569	517	13	1	9	118	36	5	7	9	102	23
9	3	7	124	-127	7	9	7	123	-46	6	4	8	518	523	0	2	9	205	-208	7	7	9	94	43
11	3	7	76	-27	9	10	7	61	52	8	4	8	134	101	2	2	9	117	-100	9	8	9	147	157
13	3	7	120	52	10	10	7	76	-23	10	4	8	552	472	4	2	9	166	-154	2	8	9	145	36
0	4	7	119	116	12	10	8	157	137	12	4	8	115	113	6	2	9	135	-134	4	8	9	112	105
2	4	7	330	375	1	0	8	231	282	1	5	8	176	184	8	2	9	92	-47	6	8	9	125	93
4	4	7	233	243	3	0	8	774	785	3	5	8	96	44	10	2	9	121	-86	1	9	9	161	-147
6	4	7	138	151	5	0	8	152	162	5	5	8	272	256	12	2	9	107	-42	0	10	9	641	613
8	4	7	233	214	7	0	8	152	162	7	5	8	37	-46	1	3	9	211	-238	2	10	9	383	356
10	4	7	37	73	9	0	8	657	642	9	5	8	138	143	3	3	9	66	-65	4	10	9	500	483
12	4	7	52	76	11	0	8	130	155	11	5	8	131	143	5	3	9	229	-236	6	10	9	419	433
1	5	7	84	77	13	0	8	193	203	0	6	8	525	522	7	3	9	67	-79	8	10	9	176	199
3	5	7	151	156	1	1	8	515	475	2	6	8	213	205	9	3	9	112	-100	10	10	9	337	378
5	5	7	32	12	3	1	8	107	111	4	6	8	259	264	11	3	9	88	-79	12	10	9	124	136
7	5	7	105	106	5	1	8	633	634	6	6	8	350	356	13	3	9	82	-25	1	11	9	379	360
9	5	7	76	46	7	1	8	34	74	3	6	8	133	116	0	4	9	301	300	3	11	9	41	-39
11	5	7	71	27	9	1	8	274	272	10	6	8	329	314	2	4	9	124	116	5	11	9	487	484
0	6	7	2	-14	11	1	8	114	34	5	7	8	266	268	4	4	9	161	159	7	11	9	98	55
2	6	7	236	-228	13	1	8	114	34	3	7	8	205	224	6	4	9	157	174	9	11	9	173	199
4	6	7	77	-106	0	2	8	415	397	5	7	8	632	624	8	4	9	65	72	11	11	9	277	224
6	6	7	58	-54	2	2	8	97	75	7	7	8	199	214	10	4	9	125	108	0	12	9	567	535
8	6	7	146	-134	4	2	8	223	234	9	7	8	266	232	12	4	9	96	46	2	12	9	179	-160
10	6	7	67	-26	6	2	8	235	257	0	8	8	274	289	1	5	9	54	26	4	12	9	225	224
12	6	7	51	-51	8	2	8	65	45	2	8	8	107	31	3	5	9	102	-28	6	12	9	265	268
1	7	7	125	131	10	2	8	277	272	4	8	8	107	183	5	5	9	37	34	8	12	9	98	-122
3	7	7	133	131	12	2	8	95	47	7	5	9	74	74	7	5	9	74	-16	13	12	9	312	303
5	7	7	92	122	14	2	8	113	111	9	8	2	76	44	9	5	9	112	9	12	12	9	77	22
7	7	7	125	74	1	3	8	721	722	1	9	8	138	137	11	5	9	118	9	1	13	9	451	463

M	K	L	FD	FC	M	K	L	FD	FC	M	K	L	FD	FC	M	K	L	FD	FC
3	3	10	2	2.5	2	8	10	100	52	5	5	11	72	-15	1	3	12	307	365
3	10	2	4.8	5.2	4	8	10	153	143	5	5	11	59	10	1	3	12	117	77
7	3	10	1.2	1.9	1	1	11	137	137	7	5	11	43	-7	5	3	12	107	44
9	3	10	2.5	2.75	3	1	11	207	283	0	6	11	124	-126	7	3	12	112	111
3	10	2	2.5	3	3	1	11	116	9	2	6	11	228	-223	9	3	12	213	202
1	0	4	2	2.5	5	1	11	18	1	0	4	12	113	-137	0	4	12	413	93
3	10	2	5.6	4.7	7	1	11	77	110	6	6	12	134	-17	4	4	12	255	232
4	10	2	2.0	2.5	9	1	11	77	110	1	7	11	91	52	4	4	12	269	282
4	10	3	3.7	3.3	11	1	11	117	61	3	7	11	74	53	6	4	12	269	282
6	4	10	3.3	3.3	3	2	11	95	-92	0	12	12	679	632	8	4	12	107	62
4	10	1	11	132	2	2	11	157	-155	0	0	12	75	79	1	5	12	180	16
16	4	10	2	2	7	2	11	7	-9	2	0	12	359	353	3	5	12	73	61
3	5	10	1.9	1.7	7	2	11	7	-9	0	0	12	373	353	5	12	188	203	
3	5	10	1.6	1.4	3	2	11	134	-9	9	0	12	92	65	7	5	12	138	93
3	5	10	3.4	3.4	10	2	11	127	-91	0	0	12	92	65	7	5	12	138	93
7	5	10	7	-4.5	1	3	11	37	-12.3	10	0	12	332	334	0	6	12	277	310
5	5	10	1.35	1.4	3	3	11	176	-226	1	1	12	265	253	2	6	12	131	124
0	6	10	4.32	6.1	7	3	11	117	-67	5	1	12	66	63	4	5	12	199	216
0	6	10	7	10.1	7	3	11	63	72	7	1	12	359	352	14	1	12	193	201
4	6	10	2.1	2.7	9	4	11	63	72	1	1	12	148	165	14	1	12	193	201
4	6	10	2.5	2.75	0	4	11	105	105	9	1	12	242	261	3	3	12	187	226
3	6	10	72	75	2	4	11	205	224	0	2	12	148	165	7	1	13	79	92
1	7	10	346	353	4	4	11	123	153	2	2	12	155	63	0	2	13	149	-10
5	7	10	2.5	2.75	6	4	11	138	153	4	2	13	132	-72	2	2	13	4	-6
5	7	10	2.64	3.73	6	4	11	134	153	6	2	12	45	181	4	2	13	7	-75
7	7	10	1.96	1.93	1	4	11	62	56	8	2	12	252	203	6	2	13	147	-71
0	8	10	2.52	2.53	2	5	11	84	93	10	2	12	252	203	6	2	13	147	-71

9.3. Strukturfaktoren des $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAGE 1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	0	0	871	966	10	4	0	154	159	8	9	0	273	262	13	2	1	31	43
6	0	0	20	13	12	4	0	927	927	12	9	0	33	40	7	8	1	21	18
8	0	0	1333	1424	16	4	0	208	206	0	10	0	1088	1089	3	3	1	29	29
10	0	0	16	25	2	5	0	1321	1267	2	10	0	189	183	5	3	1	26	33
12	0	0	848	856	4	5	0	139	143	4	10	0	621	631	7	3	1	23	35
14	0	0	16	15	6	5	0	1530	1534	6	10	0	107	111	9	3	1	20	25
16	0	0	309	309	8	5	0	151	154	8	10	0	725	738	11	3	1	28	37
4	1	0	132	111	10	5	0	462	452	12	10	0	493	501	13	3	1	14	19
6	1	0	1450	1522	12	5	0	105	104	4	11	0	141	136	1	4	1	37	35
8	1	0	71	73	16	5	0	90	88	8	11	0	79	79	3	4	1	25	34
10	1	0	262	270	0	6	0	1524	1458	12	11	0	205	200	5	4	1	38	43
12	1	0	219	218	2	6	0	255	254	0	12	0	265	267	7	4	1	13	16
14	1	0	860	843	4	6	0	530	526	4	12	0	76	90	9	4	1	22	18
16	1	0	98	95	6	6	0	237	231	8	12	0	200	211	11	4	1	15	31
0	2	0	1081	1043	8	6	0	854	864	4	13	0	73	72	13	4	1	37	42
2	2	0	63	61	10	6	0	99	96	13	4	0	111	107	1	5	1	26	24
4	2	0	146	161	12	6	0	584	578	0	14	0	328	361	3	5	1	23	27
6	2	0	272	270	16	6	0	118	216	4	14	0	214	233	5	5	1	24	27
8	2	0	516	526	2	7	0	153	149	3	0	1	16	25	7	5	1	33	25
10	2	0	101	103	4	7	0	237	226	5	0	1	21	37	9	5	1	28	18
12	2	0	383	384	6	7	0	534	530	7	0	1	14	11	11	5	1	31	18
14	2	0	65	63	8	7	0	52	56	9	0	1	21	5	13	5	1	28	22
16	2	0	63	52	10	7	0	42	36	11	0	1	21	22	1	6	1	21	6
2	3	0	194	174	12	7	0	261	259	13	0	1	36	21	3	6	1	11	5
4	3	0	58	40	16	7	0	20	24	3	1	1	17	17	5	6	1	21	15
6	3	0	694	704	0	8	0	504	493	3	1	1	26	23	7	6	1	28	27
8	3	0	195	199	2	8	0	216	202	7	1	1	24	27	9	6	1	23	13
10	3	0	159	153	4	8	0	68	77	9	1	1	20	24	11	6	1	22	26
12	3	0	25	11	6	8	0	88	88	11	1	1	26	24	1	7	1	22	25
14	3	0	562	540	8	8	0	268	262	13	1	1	22	33	3	7	1	20	21
16	3	0	33	33	10	8	0	53	77	1	2	1	21	21	5	7	1	25	16
0	4	0	1647	1597	12	8	0	232	226	3	2	1	7	20	7	8	1	18	9
2	4	0	172	178	16	8	0	84	81	5	2	1	14	29	9	7	1	15	7
4	4	0	400	405	2	9	0	489	491	7	2	1	14	11	11	7	1	21	18
6	4	0	74	77	4	9	0	17	21	9	2	1	18	15	1	8	1	25	19
8	4	0	959	969	6	9	0	707	690	11	2	1	32	15	3	8	1	38	37

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAGE 2

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	3	2	82	77	0	8	2	85	92	5	1	3	32	54	1	7	3	61	58
6	3	2	226	224	2	8	2	249	247	7	1	3	27	38	3	7	3	57	56
8	3	2	183	184	4	8	2	486	463	9	1	3	46	55	5	7	3	40	47
10	3	2	524	532	6	8	2	86	93	11	1	3	23	30	7	7	3	40	44
12	3	2	26	24	8	8	2	40	40	13	1	3	35	38	7	7	3	31	39
14	3	2	128	126	12	8	2	44	39	3	2	3	39	60	1	8	3	43	42
16	3	2	1075	1010	16	8	2	74	69	5	2	3	28	51	3	8	3	19	21
0	4	2	315	293	2	9	2	185	188	7	2	3	0	54	5	8	3	22	24
2	4	2	92	90	4	9	2	56	58	9	2	3	39	52	7	8	3	33	32
4	4	2	25	16	6	9	2	396	392	11	2	3	28	32	7	8	3	37	33
6	4	2	420	424	8	9	2	287	281	13	2	3	19	6	1	9	3	28	42
10	4	2	200	201	12	9	2	8	32	3	3	3	60	59	3	9	3	26	37
12	4	2	278	273	0	10	2	43	77	5	3	3	47	59	5	9	3	29	33
14	4	2	36	28	2	10	2	215	210	3	3	3	25	43	7	9	3	28	23
16	4	2	645	616	4	10	2	364	379	7	3	3	32	37	1	10	3	41	47
4	5	2	42	41	8	10	2	464	468	9	3	3	34	40	3	10	3	30	39
6	5	2	971	981	12	10	2	328	333	11	3	3	26	18	0	0	4	2028	2211
8	5	2	202	207	4	11	2	133	130	13	3	3	25	31	2	0	4	20	13
10	5	2	155	156	8	11	2	68	62	1	4	3	54	51	4	0	4	752	762
12	5	2	90	96	12	11	2	167	161	3	4	3	41	42	6	0	4	18	10
14	5	2	94	94	0	12	2	108	115	5	4	3	27	26	8	0	4	1180	1186
16	5	2	909	867	4	12	2	120	117	7	4	3	36	45	10	0	4	16	14
0	6	2	98	97	8	12	2	50	51	9	4	3	37	34	12	0	4	744	736
2	6	2	86	91	4	13	2	57	48	11	4	3	25	27	16	0	4	272	263
4	6	2	226	229	8	13	2	135	132	1	5	3	65	62	2	1	4	756	739
6	6	2	470	471	0	14	2	193	204	3	5	3	67	53	4	1	4	96	93
8	6	2	198	194	4	14	2	98	103	5	5	3	46	54	6	1	4	1211	1250
10	6	2	208	276	1	0	3	37	71	7	5	3	29	38	8	1	4	66	70
12	6	2	43	39	3	0	3	45	73	7	5	3	48	43	10	1	4	230	215
14	6	2	259	239	5	0	3	24	51	11	5	3	23	23	12	1	4	182	183
16	6	2	146	137	7	0	3	48	56	1	6	3	77	68	14	0	4	84	80
0	7	2	165	160	9	0	3	31	49	3	6	3	55	60	0	2	4	903	840
2	7	2	87	90	11	0	3	26	23	5	6	3	35	46	2	2	4	49	48
4	7	2	328	323	13	0	3	11	17	7	6	3	58	69	4	2	4	139	146
6	7	2	211	209	1	1	3	69	66	9	6	3	37	49	6	2	4	204	207
8	7	2	31	26	3	1	3	41	61	11	6	3	36	35	8	2	4	441	448

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR (NH4)2 PT I5 * 2 H2O

PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	7	4	52	54	5	2	3	62	79	2	0	6	25	22	16	4	6	46	47
12	7	4	226	222	7	2	3	46	60	4	0	6	321	310	2	5	6	570	537
10	7	4	30	22	9	2	3	38	30	6	0	6	22	13	4	5	6	42	142
0	2	4	439	421	11	2	3	50	48	8	0	6	707	713	6	5	6	817	812
2	8	4	190	180	1	3	3	103	87	10	0	6	25	11	8	5	6	154	153
4	8	4	77	75	3	3	3	76	79	12	0	6	471	463	12	5	6	75	76
6	8	4	77	77	7	3	3	73	81	16	0	6	105	97	16	5	6	68	72
8	8	4	241	231	7	3	3	59	67	2	1	6	325	304	0	6	6	762	731
12	8	4	205	220	9	3	3	43	53	4	1	6	111	111	2	6	6	93	90
2	9	4	428	421	11	3	3	52	55	6	1	6	682	703	4	6	6	175	171
4	9	4	18	19	1	4	3	97	82	8	1	6	100	109	6	6	6	131	133
6	9	4	614	604	3	4	3	79	80	10	1	6	85	77	8	6	6	425	425
8	9	4	237	232	5	4	3	81	82	12	1	6	124	117	12	6	6	282	281
12	9	4	33	34	7	4	3	49	59	16	1	6	73	70	2	7	6	123	100
0	10	4	952	942	9	4	3	43	54	0	2	6	439	408	4	7	6	116	112
4	10	4	547	546	11	4	3	46	34	2	2	6	49	51	6	7	6	187	197
8	10	4	633	642	1	5	3	77	69	4	2	6	506	497	8	7	6	65	68
12	10	4	440	441	3	5	3	78	79	6	2	6	61	63	12	7	6	170	165
4	11	4	130	120	5	5	3	57	54	8	2	6	135	145	0	8	6	133	148
8	11	4	69	70	7	5	3	68	74	10	2	6	68	72	2	8	6	190	183
0	12	4	231	242	9	5	3	58	55	12	2	6	88	93	4	8	6	303	280
4	12	4	73	88	1	6	3	58	58	16	2	6	93	84	8	8	6	72	82
8	12	4	178	191	3	6	3	66	64	4	3	6	337	276	12	8	6	70	75
4	13	4	67	63	5	6	3	34	31	6	3	6	240	262	8	9	6	227	215
0	14	4	297	317	7	6	3	35	36	8	3	6	135	139	12	9	6	19	24
3	0	5	58	77	9	6	3	61	64	10	3	6	332	330	0	10	6	627	627
5	0	5	12	100	3	7	3	59	63	12	3	6	10	8	4	10	6	333	340
7	0	5	33	45	5	7	3	53	58	16	3	6	98	96	8	10	6	404	411
9	0	5	46	59	7	7	3	44	48	0	4	6	854	808	4	11	6	105	102
11	0	5	43	39	7	7	3	63	59	2	4	6	205	194	8	11	6	53	50
3	1	5	51	75	1	8	3	71	71	4	4	6	49	69	0	12	6	118	133
5	1	5	54	69	3	8	3	66	61	6	4	6	14	6	4	12	6	61	45
7	1	5	59	71	1	9	3	71	72	8	4	6	399	405	1	0	7	71	78
9	1	5	34	47	3	9	3	70	70	10	4	6	146	143	3	0	7	82	86
11	1	5	57	56	0	0	8	1167	1191	12	4	6	272	271	5	0	7	58	55
3	2	5	66	79															

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR (NH4)2 PT I5 * 2 H2O

PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	1	8	68	56	6	4	8	33	27	4	9	8	29	15	0	0	10	823	822
6	1	8	774	795	8	4	8	524	531	8	9	8	170	165	4	0	10	302	302
8	1	8	54	59	12	4	8	372	367	0	10	8	639	646	8	0	10	518	515
12	1	8	118	117	2	5	8	688	653	4	10	8	377	378	12	0	10	364	349
0	2	8	547	539	4	5	8	71	68	8	10	8	442	446	4	1	10	63	63
2	2	8	36	38	8	5	8	91	100	4	11	8	84	84	8	1	10	64	63
4	2	8	123	112	12	5	8	69	65	1	0	9	77	60	12	1	10	71	75
6	2	8	113	114	2	6	8	836	797	3	0	9	81	78	0	2	10	365	334
8	2	8	268	301	2	6	8	128	122	5	0	9	74	43	4	0	10	175	188
12	2	8	224	230	4	6	8	201	291	1	1	9	94	87	8	2	10	179	171
2	3	8	76	61	8	6	8	485	502	3	1	9	76	83	12	2	10	133	127
4	3	8	18	22	12	6	8	349	347	5	1	9	68	70	4	3	10	24	26
6	3	8	372	397	4	7	8	124	119	1	2	9	110	83	8	3	10	79	86
8	3	8	112	113	8	7	8	44	44	3	2	9	82	73	12	3	10	28	20
12	3	8	18	22	12	7	8	152	149	5	2	9	82	73	0	4	10	621	570
0	4	8	873	826	0	8	8	291	281	1	3	9	109	82	4	4	10	137	117
2	4	8	122	117	4	8	8	59	56	3	3	9	100	71	8	4	10	343	332
4	4	8	214	238	0	8	8	163	166	1	4	9	101	91	4	5	10	40	33

9.4. Strukturfaktoren des $(N_2H_5)_2PtI_6$

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $(N_2H_5)_2PtI_6$

PAGE 1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	3	0	312	297	1	7	3	50	51	10	1	1	88	86	3	5	1	64	67
4	0	0	355	373	3	7	0	97	96	0	2	1	33	-36	4	5	1	119	123
6	0	0	264	257	5	7	0	14	13	1	2	1	73	73	5	5	1	41	42
8	0	0	79	73	7	7	0	67	64	2	2	1	35	-37	6	5	1	90	90
10	0	0	124	120	0	8	0	15	-8	3	2	1	180	190	7	5	1	21	22
1	1	0	206	219	2	8	0	58	-59	4	2	1	22	-24	8	5	1	19	20
3	1	0	393	375	4	8	0	14	-8	5	2	1	26	-25	9	5	1	11	11
5	1	0	47	-46	6	8	0	12	8	6	2	1	9	-10	0	6	1	91	91
7	1	0	166	132	8	8	0	8	-7	7	2	1	126	125	1	6	1	67	68
9	1	0	51	50	1	9	0	9	-9	8	2	1	9	-4	2	6	1	78	80
0	2	0	130	121	3	9	0	24	23	9	2	1	25	25	3	6	1	137	138
2	2	0	212	-218	5	9	0	12	-10	10	2	1	6	-1	4	6	1	59	60
4	2	0	13	10	7	9	0	31	29	0	3	1	231	231	5	6	1	15	14
6	2	0	30	29	0	10	0	84	84	1	3	1	80	-80	6	6	1	41	39
8	2	0	19	-41	2	10	0	53	50	2	3	1	11	-10	7	6	1	84	84
10	2	0	64	64	4	10	0	58	60	3	3	1	54	-57	8	6	1	24	21
1	3	0	224	-224	6	10	0	49	45	4	3	1	122	123	9	6	1	28	27
3	3	0	13	-13	1	11	0	74	74	-5	3	1	40	-41	0	7	1	122	121
5	3	0	159	-156	3	11	0	74	75	6	3	1	84	88	1	7	1	8	-6
7	3	0	40	40	0	12	0	50	50	7	3	1	24	-24	2	7	1	15	16
9	3	0	14	-13	2	12	0	35	35	8	3	1	13	-8	3	7	1	6	-3
0	4	0	197	197	1	0	1	148	134	9	3	1	14	-11	4	7	1	65	67
2	4	0	33	-33	3	0	1	251	239	10	3	1	74	74	6	7	1	58	55
4	4	0	11	90	5	0	1	9	-9	0	4	1	11	-11	7	7	1	8	0
6	4	0	12	7	7	0	1	154	149	1	4	1	87	90	8	7	1	15	16
8	4	0	63	66	9	0	1	30	33	2	4	1	18	-18	0	1	1	82	73
10	4	0	250	246	0	1	1	260	277	3	4	1	184	186	1	8	1	38	38
1	5	0	289	297	1	1	1	10	10	4	4	1	13	-15	2	8	1	75	-74
3	5	0	99	103	2	1	1	26	23	5	4	1	15	9	3	8	1	80	80
5	5	0	145	152	3	1	1	12	13	6	4	1	11	-9	4	8	1	58	-57
7	5	0	73	55	4	1	1	167	160	7	4	1	114	114	5	8	1	11	12
9	5	0	314	312	12	1	1	12	-9	8	4	1	37	-37	6	8	1	37	-35
0	6	0	170	171	6	1	1	108	107	9	4	1	30	30	7	8	1	53	52
2	6	0	192	196	7	1	1	10	7	0	5	1	225	221	0	9	1	90	90
4	6	0	135	135	8	1	1	11	10	1	5	1	76	78	1	9	1	57	-56
6	6	0	49	51	9	1	1	9	5	2	5	1	42	42	2	9	1	35	33

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $(N_2H_5)_2PtI_6$

PAGE 2

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	2	2	48	50	5	5	2	76	-79	4	9	2	16	16	3	6	3	107	106
2	2	2	167	166	6	5	2	11	-7	5	9	2	53	53	4	6	3	147	-46
3	2	2	28	23	7	5	2	42	42	6	9	2	12	-7	8	2	3	8	6
4	2	2	218	253	8	5	2	8	-1	0	10	2	44	44	9	2	3	34	37
5	2	2	26	27	9	5	2	10	5	1	10	2	8	-1	0	3	3	252	257
6	2	2	173	178	0	6	2	11	10	2	10	2	19	16	1	3	3	44	48
7	2	2	16	13	1	6	2	28	29	3	10	2	9	-2	2	3	3	61	62
8	2	2	44	46	2	6	2	101	-100	4	10	2	29	31	3	3	3	48	49
9	2	2	12	6	3	6	2	18	17	5	10	2	8	-1	4	3	3	149	147
10	2	2	94	96	4	6	2	15	-12	0	11	2	7	8	5	3	3	29	28
1	3	2	38	-39	5	6	2	17	18	1	11	2	6	-6	6	3	3	103	105
2	3	2	313	321	6	6	2	14	9	2	11	2	8	8	7	3	3	16	15
3	3	2	14	-15	7	6	2	7	9	3	11	2	17	11	8	3	3	22	24
4	3	2	375	391	8	6	2	18	-16	4	11	2	13	9	9	3	3	13	9
5	3	2	-5	-15	9	6	2	4	5	0	4	3	22	22	0	4	3	11	7
6	3	2	125	128	0	7	2	13	16	3	0	3	146	140	1	4	3	43	44
7	3	2	11	-13	1	7	2	66	66	5	0	3	43	-42	2	4	3	43	-44
8	3	2	187	191	2	7	2	22	22	7	0	3	106	101	3	4	3	135	131
9	3	2	9	-4	3	7	2	105	105	9	0	3	22	18	5	4	3	13	-13
10	3	2	64	66	4	7	2	16	15	0	1	3	231	223	6	4	3	85	88
1	4	2	9	-3	5	7	2	24	23	0	1	3	11	8	7	4	3	85	88
2	4	2	255	265	6	7	2	9	8	2	1	3	12	10	8	4	3	9	3
3	4	2	42	-43	7	7	2	68	69	3	1	3	14	10	9	4	3	23	23
4	4	2	59	59	8	7	2	14	6	4	1	3	123	119	0	5	3	106	110
5	4	2	47	-48	0	8	2	186	187	5	1	3	7	2	1	3	3	63	-70
6	4	2	140	142	1	8	2	9	-4	6	1	3	86	87	2	5	3	33	-30
7	4	2	23	-23	4	7	2	117	118	7	1	3	9	8	1	5	3	50	-50
8	4	2	106	135	3	8	2	11	-7	8	1	3	10	8	4	5	3	54	55
9	4	2	16	-16	4	8	2	125	126	9	1	3	7	-1	5	5	3	34	-36
10	4	2	23	21	5	8	2	4	-2	10	1	3	73	73	6	5	3	47	47
1	5	2	13	-8	6	8	2	90	89	0	2	3	52	53	7	5	3	24	-21
2	5	2	23	-22	7	8	2	8	-2	1	2	3	142	137	8	5	3	13	6
3	5	2	99	-88	0	9	2	16	-16	2	2	3	34	35	9	5	3	10	-8
4	5	2	7	-5	1	9	2	98	100	5	2	3	227	225	0	6	3	57	-60
5	5	2	23	21	2	9	2	15	-12	4	2	3	24	24	1	6	3	47	-49
6	5	2	49	-7	3	9	2	109	109	5	2	3	29	29	2	6	3	56	-58

OBSERVED A10 CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR # (N2H5)2 PT 16

PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	11	3	34	34	7	3	4	38	38	5	7	4	23	23	8	1	5	20	19	7	5	3	12	14
1	11	3	47	-43	8	3	4	10	10	6	7	4	17	-16	9	1	5	8	-3	0	6	5	31	32
2	11	3	48	15	9	3	4	11	-5	7	7	4	56	56	0	2	5	42	-42	1	6	5	63	65
3	11	3	41	-37	0	4	4	110	126	0	8	4	22	14	1	2	5	22	10	2	6	5	29	29
0	0	4	439	433	1	4	4	73	77	1	3	4	11	9	2	2	5	42	-43	3	6	5	97	99
2	0	4	219	209	2	4	4	18	-17	2	3	4	31	-31	3	2	5	88	88	4	6	5	21	20
4	0	4	275	262	3	4	4	50	51	3	8	4	5	4	4	2	5	28	-31	5	6	5	25	27
6	0	4	181	180	4	4	4	65	66	4	8	4	12	8	5	2	5	26	-27	6	6	5	19	15
8	0	4	59	58	5	4	4	45	46	5	8	4	12	7	6	2	5	15	-16	7	6	5	57	62
0	1	4	103	-103	6	4	4	54	56	6	8	4	16	13	7	2	5	68	67	0	7	5	39	41
1	1	4	171	164	7	4	4	22	23	0	9	4	22	20	8	2	5	5	-8	1	7	5	19	-18
2	1	4	82	-81	8	4	4	12	8	1	7	4	14	-10	0	3	5	105	107	2	7	5	16	-15
3	1	4	257	251	9	4	4	15	12	2	7	4	23	22	1	3	5	24	-25	3	7	5	15	-14
4	1	4	59	-92	0	5	4	9	10	3	9	4	19	17	2	3	5	24	-22	4	7	5	22	24
5	1	4	48	48	1	5	4	165	168	4	9	4	17	16	3	3	5	15	-16	5	7	5	11	-7
6	1	4	42	-40	2	5	4	25	25	5	9	4	8	-3	4	3	5	54	54	6	7	5	24	24
7	1	4	127	136	3	5	4	203	206	0	10	4	57	57	5	3	5	15	-13	0	8	5	45	-45
8	1	4	20	-20	4	5	4	15	15	1	12	4	10	5	6	3	5	56	47	1	8	5	12	6
9	1	4	1	42	5	5	4	74	75	2	10	4	35	34	7	3	5	17	-9	2	8	5	38	-33
0	2	4	86	85	6	5	4	12	6	3	10	4	9	3	8	3	5	12	6	3	8	5	27	28
1	2	4	60	-60	7	5	4	113	111	4	10	4	41	42	0	4	5	27	27	4	8	5	31	-31
2	2	4	105	-132	8	5	4	15	6	0	11	4	16	-11	1	4	5	88	90	5	8	5	9	-6
3	2	4	60	-60	0	6	4	223	231	1	11	4	57	63	2	4	5	22	20	0	9	5	68	68
4	2	4	60	27	1	6	4	33	-34	1	0	5	141	135	3	4	5	137	140	1	9	5	22	-22
5	2	4	33	-32	2	6	4	132	132	3	0	5	208	202	4	4	5	15	13	2	9	5	39	37
6	2	4	51	32	3	6	4	37	-37	5	0	5	45	47	5	4	5	33	32	3	9	5	21	-20
7	2	4	23	-21	4	6	4	147	149	7	0	5	110	115	6	4	5	8	9	4	9	5	46	47
8	2	4	21	-18	5	6	4	19	-18	9	0	5	35	39	7	4	5	82	84	0	10	5	16	14
9	2	4	13	-10	6	6	4	106	105	0	1	5	203	195	8	4	5	14	4	1	10	5	67	67
0	3	4	0	21	7	6	4	16	-14	1	1	5	34	-33	0	5	5	125	189	2	10	5	17	15
1	3	4	114	-117	8	6	4	42	43	2	1	5	43	-40	1	5	5	47	49	0	11	5	32	-32
2	3	4	18	38	9	6	4	38	-38	3	1	5	24	-24	2	5	5	56	89	2	0	6	95	-91
3	3	4	12	10	1	7	4	56	57	4	1	5	111	113	3	5	5	42	43	4	0	6	10	-3
4	3	4	13	24	2	7	4	26	-26	5	1	5	17	-16	4	5	5	116	120	6	0	6	11	13
5	3	4	27	-98	3	7	4	98	87	6	1	5	83	84	5	5	5	28	29	8	0	6	19	-15
6	3	4	12	12	4	7	4	24	-22	7	1	5	8	-8	6	5	5	86	87	0	1	6	84	83

OBSERVED A10 CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR # (N2H5)2 PT 16

PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	1	6	11	9	0	5	6	27	-28	7	0	7	46	45	1	5	7	33	-33	5	2	8	28	-26
2	1	6	23	80	1	5	6	15	-11	0	1	7	108	105	2	5	7	21	-21	0	3	8	17	16
3	1	6	73	72	2	5	6	15	-16	1	1	7	44	43	3	5	7	28	-28	1	3	8	18	-12
4	1	6	51	59	3	5	6	36	37	2	1	7	19	18	4	5	7	16	17	2	3	8	22	19
5	1	6	26	-22	4	5	6	16	-13	3	1	7	35	35	5	5	7	18	-18	3	3	8	22	24
6	1	6	33	37	5	5	6	17	-16	4	1	7	62	60	0	6	7	10	-5	4	3	8	15	13
7	1	6	77	59	6	5	6	18	-11	5	1	7	22	24	1	6	7	30	31	5	3	8	15	-13
8	1	6	24	22	7	5	6	35	37	6	1	7	51	50	2	6	7	4	-3	1	4	8	50	51
0	2	6	211	206	0	6	6	18	13	7	1	7	17	13	3	6	7	51	52	2	4	8	13	7
1	2	6	64	64	1	6	6	35	36	0	2	7	45	44	4	6	7	9	-4	3	4	8	40	40
2	2	6	90	87	2	6	6	39	-39	1	2	7	102	98	5	6	7	18	15	4	4	8	31	31
3	2	6	47	47	3	6	6	26	25	2	2	7	40	39	0	7	7	28	101	0	5	8	20	18
4	2	6	126	127	4	6	6	11	7	3	2	7	136	132	1	7	7	24	22	1	5	8	63	64
5	2	6	39	38	5	6	6	24	24	4	2	7	23	29	2	7	7	67	65	2	5	8	20	21
6	2	6	90	92	6	6	6	14	12	5	2	7	67	45	3	7	7	17	17	3	5	8	74	77
7	2	6	23	20	7	6	6	29	30	6	2	7	20	18	0	8	7	22	23	0	6	8	101	104
8	2	6	32	32	1	7	6	28	28	7	2	7	75	77	1	8	7	68	69	1	6	8	21	-20
0	3	6	26	-36	2	7	6	35	34	0	3	7	146	143	2	8	7	24	24	2	6	8	67	69
1	3	6	165	165	3	7	6	48	51	1	3	7	8	3	0	0	8	154	151	1	0	9	74	71
2	3	6	22	-22	4	7	6	24	24	2	3	7	67	65	2	0	8	88	85	3	0	9	89	87
3	3	6	193	195	5	7	6	16	14	3	3	7	12	3	4	0	8	103	101	0	1	9	80	79
4	3	6	19	-20	6	7	6	100	112	4	3	7	89	91	0	1	8	64	-63	1	1	9	40	-40
5	3	6	74	77	1	8	6	11	-2	5	3	7	12	12	1	1	8	81	75	2	1	9	36	35
6	3	6	16	-15	2	8	6	65	66	6	3	7	66	70	2	1	8	55	-55	3	2	9	32	-34
7	3	6	105	135	3	8	6	13	-9	0	4	7	35	-34	3	1	8	101	100	0	2	9	36	-35
0	4	6	150	152	4	8	6	67	70	1	4	7	25	24	4	1	8	44	-44	1	2	9	13	13
1	4	6	63	-65	0	9	6	24	-22	2	4	7	30	-31	5	1	8	39	37	2	2	9	31	-32
2	4	6	61	62	1	9	6	72	73	3	4	7	57	59	0	2	8	59	58	3	2	9	33	35
3	4	6	59	-62	2	1	9	21	-17	4	4	7	23	-24	1	2	8	44	-45	0	3	9	40	42
4	4	6	90	95	3	0	7	14	-8	5	4	7	7	8	2	2	8	10	8	1	3	9	11	7
5	4	6	35	-36	3	0	7	57	55	6	4	7	12	-14	3	2	8	40	-40	2	3	9	12	9
6	4	6	67	71	5	0	7	16	-16	0	5	7	28	30	4	2	8	36	37	0	4	9	33	34

9.5. Strukturfaktoren des $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$

PAGE 1

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$

IT	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC		
2	0	0	506	487	5	3	0	756	759	3	6	0	46	45	2	1	1	10	-5	11	3	1	23	-24		
4	0	0	879	846	6	3	0	141	-141	4	6	0	282	280	3	1	1	41	-42	12	3	1	9	12		
6	0	0	718	889	7	3	0	236	232	5	6	0	44	-47	4	1	1	41	-38	1	4	1	31	33		
8	0	0	304	295	8	3	0	13	11	6	6	0	230	227	5	1	1	58	-55	2	4	1	5	-2		
10	0	0	575	536	9	3	0	467	413	7	6	0	84	-88	6	1	1	24	-14	3	4	1	48	50		
12	0	0	101	104	10	3	0	52	281	8	6	0	115	111	7	1	1	58	-57	4	4	1	39	-33		
2	1	0	17	10	11	3	0	272	281	9	6	0	34	35	8	1	1	20	5	5	4	1	52	52		
3	1	0	128	115	12	3	0	55	-53	10	6	0	227	229	9	1	1	73	-73	6	4	1	18	1		
4	1	0	179	155	13	3	0	78	109	11	7	0	402	405	10	1	1	11	-9	7	4	1	42	-41		
5	1	0	661	629	14	3	0	685	707	12	7	0	45	-45	11	1	1	37	-41	8	4	1	13	2		
6	1	0	75	70	15	3	0	118	-118	13	7	0	285	281	12	1	1	44	-51	9	4	1	23	-2		
7	1	0	34	30	16	3	0	267	269	14	7	0	120	131	13	1	1	48	51	10	4	1	28	-2		
8	1	0	332	128	17	3	0	142	144	15	7	0	398	398	14	2	1	26	-23	11	4	1	26	1		
9	1	0	310	311	18	3	0	529	512	16	7	0	47	-48	15	2	1	92	89	12	4	1	78	-7		
10	1	0	115	118	19	3	0	93	95	17	7	0	208	211	16	2	1	64	-60	13	5	1	77	7		
11	1	0	213	217	20	3	0	467	462	18	7	0	104	105	17	2	1	86	-79	14	5	1	27	-2		
12	1	0	41	79	21	3	0	50	51	19	7	0	248	250	18	2	1	59	-59	15	5	1	27	-2		
13	1	0	73	77	22	3	0	171	177	20	8	0	117	115	19	2	1	24	26	16	4	5	1	58	5	
14	1	0	421	446	23	3	0	190	195	21	8	0	32	31	20	2	1	59	-58	17	5	5	1	35	-3	
15	1	0	76	-81	24	3	0	31	24	22	8	0	96	93	21	2	1	25	25	18	5	5	1	53	5	
16	1	0	201	-102	25	3	0	98	85	23	8	0	94	89	22	2	1	61	-62	19	7	5	1	29	-3	
17	1	0	14	17	26	3	0	99	99	24	8	0	58	55	23	2	1	44	-48	20	8	5	1	36	-3	
18	1	0	227	219	27	3	0	51	-51	25	8	0	80	77	24	2	1	16	14	21	9	5	1	35	1	
19	1	0	91	-40	28	3	0	80	-78	26	8	0	34	31	25	2	1	174	166	22	10	5	1	38	-3	
20	1	0	195	184	29	3	0	153	148	27	8	0	42	-41	26	2	1	10	12	23	11	5	1	118	11	
21	1	0	59	-58	30	3	0	184	181	28	8	0	30	27	27	2	1	73	71	24	12	6	1	13	-1	
22	1	0	30	-28	31	3	0	34	32	29	8	0	47	43	28	2	1	38	-39	25	13	6	1	86	1	
23	1	0	16	13	32	3	0	39	-41	30	9	0	67	-66	29	2	1	61	-62	26	14	6	1	19	-1	
24	1	0	300	302	33	3	0	132	107	31	9	0	1	6	-6	3	1	25	-23	27	15	6	1	97	-1	
25	1	0	79	-80	34	3	0	125	127	32	9	0	86	-72	30	3	1	72	73	28	16	6	1	19	-1	
26	1	0	26	-35	35	3	0	41	45	33	9	0	10	-4	6	3	1	36	-33	29	17	6	1	65	6	
27	1	0	16	3	36	3	0	81	84	34	9	0	64	-65	7	3	1	51	53	30	18	6	1	123	-1	
28	1	3	597	732	37	3	0	357	352	35	9	0	30	-34	8	3	1	43	-47	31	19	6	1	49	-1	
29	1	3	76	-79	38	3	0	117	-115	36	9	0	1	36	-39	9	3	1	43	-47	32	20	6	1	17	-1
30	1	3	351	351	39	3	0	154	153	37	9	0	1	1	4	10	3	1	41	43	33	21	6	1	17	-1
4	3	0	67	65	2	6	0	154	153	1	1	1	1	1	4	10	3	1	41	43						

PAGE 2

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $(N_2H_5)_2PtI_5 \cdot H_2O$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	7	1	72	72	9	1	2	176	174	6	4	2	237	238	1	8	2	73	-74
1	7	1	15	3	10	1	2	74	73	7	4	2	8	4	2	8	2	26	-20
2	7	1	53	53	11	1	2	127	126	8	4	2	76	77	4	8	2	49	50
3	7	1	61	-68	12	1	2	63	68	9	4	2	115	123	5	8	2	18	14
4	7	1	11	-8	13	1	2	31	-28	10	4	2	267	276	6	8	2	47	47
5	7	1	16	-3	14	2	2	195	192	11	4	2	28	-17	7	8	2	10	-9
6	7	1	53	46	15	2	2	115	-112	12	4	2	34	31	8	8	2	39	33
7	7	1	20	-6	16	2	2	464	-457	13	4	2	77	-73	9	8	2	59	-58
8	7	1	28	27	17	2	2	25	20	14	4	2	218	-216	10	8	2	19	-14
9	7	1	16	-7	18	2	2	60	-58	15	4	2	103	105	11	8	2	36	32
10	7	1	54	52	19	2	2	25	-22	16	4	2	99	95	12	8	2	117	113
11	7	1	14	-4	20	2	2	115	-110	17	4	2	109	-111	13	8	2	71	71
12	7	1	41	37	21	2	2	210	-203	18	4	2	161	-153	14	8	2	76	83
13	7	1	41	-9	22	2	2	5	10	19	4	2	57	61	15	8	2	81	94
14	7	1	35	38	23	2	2	27	-100	20	4	2	51	47	16	8	2	147	-143
15	7	1	14	-9	24	2	2	27	-102	21	4	2	33	-18	17	8	2	67	66
16	7	1	29	31	25	2	2	24	-102	22	4	2	33	44	18	8	2	181	-164
17	7	1	104	63	26	2	2	21	-24	23	4	2	139	-137	19	8	2	124	119
18	7	1	23	-3	27	2	2	110	-109	24	4	2	36	36	20	8	2	107	-99
19	7	1	64	62	28	2	2	140	140	25	4	2	17	16	21	8	2	42	38
20	7	1	636	745	29	2	2	229	230	26	4	2	161	156	22	8	2	95	-92
21	7	1	250	211	30	2	2	165	-142	27	4	2	142	137	23	8	2	62	64
22	7	1	591	547	31	2	2	77	74	28	4	2	146	145	24	8	2	91	-91
23	7	1	221	195	32	2	2	232	200	29	4	2	60	57	25	8	2	37	40
24	7	1	115	115	33	2	2	282	237	30	4	2	176	172	26	8	2	57	-32
25	7	1	43	43	34	2	2	81	-74	31	4	2	300	295	27	8	2	11	11
26	7	1	35	154	35	2	2	136	-102	32	4	2	55	-54	28	8	2	51	63
27	7	1	2	33	36	2	2	453	456	33	4	2	305	307	29	8	2	39	37
28	7	1	202	-272	37	2	2	86	82	34	4	2	157	156	30	8	2	20	-16
29	7	1	201	94	38	2	2	99	101	35	4	2	43	43	31	8	2	43	-40
30	7	1	356	330	39	2	2	270	276	36	4	2	194	200	32	8	2	58	60
31	7	1	62	59	40	2	2	33	30	37	4	2	76	75	33	8	2	19	11
32	7	1	159	-152	41	2	2	33	30	38	4	2	76	75	34	8	2	19	11
33	7	1	125	122	42	2	2	33	30	39	4	2	76	75	35	8	2	19	11

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR (H2H5)2 PT 13 * H2O

PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	5	3	10	2	8	0	4	243	236	11	3	4	232	240	6	7	4	46	-45
6	5	3	52	-54	10	0	4	493	470	12	3	4	45	-48	7	7	4	175	177
7	5	3	17	10	12	0	4	33	89	0	4	4	567	571	8	7	4	79	84
8	5	3	64	-66	1	1	4	382	368	1	4	4	97	-95	0	8	4	117	114
9	5	3	23	-17	2	1	4	14	8	2	4	4	216	215	1	8	4	62	-60
10	5	3	25	-15	3	1	4	174	92	3	4	4	108	110	2	8	4	40	38
11	5	3	14	14	4	1	4	119	111	4	4	4	421	420	3	8	4	76	75
12	6	3	21	13	5	1	4	557	517	5	4	4	60	67	4	8	4	91	89
13	6	3	14	14	6	1	4	55	49	6	4	4	335	334	5	8	4	42	-43
14	6	3	16	-3	7	1	4	36	32	7	4	4	36	34	2	0	5	57	53
15	6	3	14	-2	8	1	4	100	76	8	4	4	143	145	4	0	5	63	-59
16	6	3	27	33	9	1	4	273	271	9	4	4	148	153	6	0	5	104	101
17	6	3	12	-12	10	1	4	37	89	10	4	4	318	327	8	0	5	20	-20
18	6	3	10	11	12	1	4	54	60	11	4	4	14	12	10	0	5	35	32
19	6	3	16	12	0	2	4	383	371	2	5	4	46	-44	12	0	5	36	35
20	6	3	24	21	1	2	4	67	-67	3	5	4	47	-48	0	1	5	140	-137
21	7	3	62	-58	3	2	4	19	16	4	5	4	120	119	1	1	5	70	67
22	7	3	20	13	4	2	4	215	213	5	5	4	180	177	3	1	5	155	-147
23	7	3	22	18	5	2	4	31	-20	6	5	4	48	-50	4	1	5	150	-135
24	7	3	73	-71	6	2	4	185	171	8	5	4	77	85	5	1	5	40	-37
25	7	3	29	28	7	2	4	49	-48	9	5	4	123	124	6	1	5	167	-161
26	7	3	49	-53	8	2	4	21	-19	10	5	4	30	32	7	1	5	19	-15
27	7	3	35	37	9	2	4	15	12	0	6	4	306	306	8	1	5	167	-161
28	7	3	13	0	10	2	4	263	271	3	6	4	33	39	9	1	5	91	-92
29	8	3	107	-104	11	2	4	6	-66	4	6	4	241	241	10	1	5	66	-49
30	8	3	61	-60	12	2	4	25	-23	5	6	4	39	-38	11	1	5	18	5
31	8	3	11	-1	3	3	4	275	275	6	6	4	275	199	12	1	5	39	-43
32	9	3	20	9	4	3	4	57	54	7	6	4	73	-73	1	2	5	167	105
33	9	3	21	-2	5	3	4	623	615	8	6	4	102	101	2	2	5	12	6
34	9	3	19	-21	6	3	4	116	-114	9	6	4	34	31	3	2	5	97	94
35	0	4	908	1363	7	3	4	194	188	1	7	4	41	-40	5	2	5	126	119
36	0	4	400	388	8	3	4	21	11	2	7	4	236	233	6	2	5	24	-18
37	0	4	707	655	9	3	4	344	347	4	7	4	104	106	7	2	5	47	43
38	0	4	579	543	10	3	4	41	-42	5	7	4	333	327	8	2	5	102	-99

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR (H2H5)2 PT 13 * H2O

PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	5	37	33	8	1	6	72	72	8	4	6	76	81	0	1	7	161	-163
2	0	5	17	8	9	1	6	174	173	9	4	6	97	85	1	1	7	79	80
3	0	5	110	110	10	1	6	45	43	10	4	6	220	229	2	1	7	193	-169
4	0	5	25	-23	11	1	6	113	116	1	5	6	39	37	3	1	7	59	-55
5	0	5	158	155	12	1	6	33	40	2	5	6	49	-48	4	1	7	148	-140
6	0	5	13	4	0	2	6	224	224	3	5	6	81	-80	5	1	7	10	5
7	0	5	76	75	1	2	6	61	-62	4	5	6	70	76	6	1	7	125	-120
8	0	5	21	-21	2	2	6	187	-191	5	5	6	133	133	7	1	7	34	36
9	0	5	81	84	3	2	6	15	17	6	5	6	70	-72	8	1	7	114	-111
10	0	5	43	42	4	2	6	105	98	7	5	6	62	-59	9	1	7	53	-56
11	0	5	15	16	5	2	6	35	-31	8	5	6	44	43	10	1	7	53	-57
12	0	5	18	-15	6	2	6	78	76	9	5	6	79	81	11	1	7	45	48
13	0	5	7	4	7	2	6	63	-64	0	6	6	229	223	1	2	7	91	92
14	0	5	26	27	8	2	6	81	-77	1	6	6	96	-90	2	2	7	28	30
15	0	5	20	22	9	2	6	10	3	2	6	6	99	60	3	2	7	43	42
16	0	5	21	15	10	2	6	192	175	3	6	6	25	20	4	2	7	96	-95
17	0	5	26	27	11	2	6	61	-61	4	6	6	151	151	5	2	7	78	79
18	0	5	26	-20	1	3	6	313	312	5	6	6	42	-42	6	2	7	31	32
19	0	5	15	-5	2	3	6	63	-64	6	6	6	120	133	7	2	7	35	34
20	0	5	66	-47	3	6	6	125	-125	7	6	6	87	87	8	2	7	81	80
21	0	5	17	-17	4	3	6	29	30	8	6	6	68	66	9	2	7	47	45
22	0	5	13	-4	5	3	6	393	384	1	7	6	225	223	10	2	7	27	-25
23	0	6	557	533	6	3	6	98	-97	2	7	6	40	-37	11	2	7	24	25
24	0	6	176	159	7	3	6	79	80	3	7	6	161	162	0	3	7	112	116
25	0	6	422	374	8	3	6	15	-11	4	7	6	63	62	1	3	7	69	71
26	0	6	329	306	9	3	6	223	229	5	7	6	234	236	2	3	7	69	67
27	0	6	192	191	10	3	6	125	-125	6	7	6	17	-17	3	3	7	17	-17
28	0	6	329	332	11	3	6	153	162	0	8	6	94	93	4	3	7	104	101
29	0	6	45	49	0	4	6	357	358	1	8	6	56	-53	5	3	7	44	43
30	1	6	189	136	1	4	6	67	-65	2	8	6	17	27	6	3	7	76	74
31	1	6	14	8	2	4	6	90	91	3	8	6	45	45	7	3	7	76	78
32	1	6	96	-83	3	4	6	67	68	2	0	7	91	83	8	3	7	23	27
33	1	6	66	59	4	4	6	238	235	4	0	7	21	-19	9	3	7	20	10
34	1	6	323	301	5	4	6	24	-23	5	0	7	138	134	10	3	7	173	-174
35	1	6	29	29	6	4	6	204	203	6	0	7	39	45	3	4	7	19	-18
36	1	6	59	-50	7	4	6	10	0	10	0	7	74	77	4	4	7	19	-18

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAGE 3

M	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	1	0	334	314	9	4	8	63	70	5	2	9	94	90	2	1	10	14	-2	4	0	11	37	-39
5	1	0	24	13	1	5	8	109	109	6	2	9	23	21	3	1	10	66	70	6	0	11	83	88
7	1	0	37	35	2	5	8	32	-30	-7	2	9	30	30	4	1	10	22	21	0	1	11	97	-105
9	1	0	39	41	3	5	8	23	-22	8	2	9	76	-77	5	1	10	259	249	1	1	11	56	60
9	1	0	182	185	4	5	8	62	60	6	2	9	38	44	6	1	10	16	9	2	1	11	125	-124
1	0	0	15	15	5	5	8	155	155	6	2	9	145	144	7	1	10	57	57	3	2	11	114	96
1	0	2	259	264	6	5	8	40	41	1	3	9	63	66	8	1	10	15	23	4	1	11	91	-96
1	2	0	3	-39	7	5	8	28	26	3	3	9	17	-16	0	2	10	232	243	5	1	11	22	-15
2	2	0	21	-19	0	6	8	204	205	4	3	9	89	94	1	2	10	23	-24	6	1	11	80	-82
3	2	0	11	11	1	6	8	59	-58	5	3	9	37	37	3	2	10	20	14	1	2	11	74	80
4	2	0	164	161	3	6	8	24	24	6	3	9	81	81	4	2	10	171	167	2	2	11	20	17
5	2	0	22	-14	4	6	8	161	161	5	3	9	58	64	5	2	10	19	-4	3	2	11	48	48
6	2	0	163	163	5	6	8	17	17	6	3	9	37	37	6	2	10	181	181	4	3	11	96	96
6	2	0	27	-27	6	6	8	135	138	1	4	9	107	-107	7	2	10	16	-16	5	2	11	76	77
8	2	0	33	30	1	7	8	195	173	2	4	9	35	38	8	2	10	49	50	6	2	11	18	10
9	2	0	17	9	2	7	8	32	-28	3	4	9	132	-137	1	3	10	203	212	0	3	11	107	119
10	2	0	192	200	3	7	8	129	133	4	4	9	21	-25	2	3	10	26	-22	1	3	11	51	55
1	3	0	288	295	2	0	9	65	67	5	4	9	52	-57	3	3	10	107	111	2	3	11	65	67
2	3	0	34	-33	4	0	9	29	-32	0	5	9	22	13	4	3	10	30	27	3	3	11	27	-20
3	3	0	137	132	13	0	9	139	129	5	5	9	24	25	5	3	10	249	249	2	4	11	92	92
4	3	0	36	36	8	0	9	12	12	2	5	9	47	-57	6	3	10	23	-30	5	3	11	16	19
5	3	0	349	346	0	1	9	136	-140	3	5	9	43	-44	7	3	10	74	83	1	4	11	59	-68
6	3	0	65	-63	1	1	9	74	76	4	5	9	14	-11	0	4	10	236	242	2	4	11	30	27
7	3	0	102	102	2	1	9	157	-157	5	5	9	29	-31	1	4	10	31	-32	3	4	11	93	-102
9	3	0	16	9	3	1	9	53	-52	6	5	9	16	-15	2	4	10	97	98	0	6	12	181	174
9	3	0	207	212	4	1	9	170	-132	1	6	9	117	121	3	4	10	30	32	2	6	12	35	35
1	4	0	319	324	5	1	9	16	16	7	6	9	21	14	4	4	10	176	177	4	6	12	11	115
1	4	0	54	-54	6	1	9	110	-108	3	6	9	75	67	5	4	10	10	10	2	1	12	21	-5
2	4	0	114	114	7	1	9	19	23	4	6	9	25	-18	6	4	10	151	154	3	1	12	33	40
3	4	0	50	50	8	1	9	85	-90	1	7	10	129	123	1	5	10	113	120	4	1	12	21	5
4	4	0	235	240	9	1	9	62	-64	4	0	10	257	244	2	5	10	17	-20	0	2	12	144	158
5	4	0	23	22	1	2	9	84	83	6	0	10	209	203	3	5	10	52	34	1	2	12	22	-13
6	4	0	195	199	2	2	9	27	23	8	0	10	86	93	4	5	10	40	42	2	2	12	33	38
7	4	0	6	2	3	2	9	55	-56	1	1	10	196	199	2	0	11	56	34	3	2	12	18	18
1	4	8	6	82	2	3	9	95	-94															

9.6. Strukturfaktoren des $K_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
1	1	1	825	759	5	5	7	333	339	7	9	9	197	207	5	9	11	135	146
0	0	2	1199	1289	1	7	7	105	100	0	0	10	340	321	7	9	11	124	112
2	2	2	81	-93	3	7	7	73	71	0	0	2	10	93	77	9	9	11	122
0	2	2	1583	1595	5	7	7	167	163	2	2	10	265	-236	1	11	11	57	72
1	1	3	560	562	7	7	7	73	77	0	4	10	319	309	3	11	11	78	67
1	3	3	33	335	0	2	8	139	144	1	11	11	109	111	7	11	7	77	85
3	3	3	76	169	0	2	8	733	716	4	10	7	283	279	0	0	12	571	590
0	0	4	4347	2741	0	2	2	773	274	0	6	10	90	97	0	2	12	383	382
0	2	4	1330	1114	0	4	8	1152	1140	2	6	10	151	-115	2	2	12	745	261
2	2	4	126	135	2	4	8	630	620	4	6	10	100	116	0	4	12	505	502
0	4	4	203	1974	4	4	8	755	940	6	6	10	58	-39	2	4	12	349	335
2	4	4	797	947	0	6	8	476	475	0	6	10	725	241	4	4	12	417	429
4	4	4	163	1544	2	6	8	22	21	2	8	10	149	152	0	6	12	278	277
1	1	5	379	637	4	6	8	434	420	4	8	10	224	221	2	6	12	277	285
1	3	5	631	633	6	6	8	174	183	5	8	10	139	35	6	12	243	246	
3	3	5	324	457	8	8	8	659	675	8	8	10	172	171	6	6	12	159	166
1	5	5	778	703	2	8	8	425	416	7	10	10	81	102	0	8	12	321	320
3	5	5	574	607	4	8	8	557	572	2	10	10	66	30	2	8	12	232	233
5	5	5	629	672	6	8	8	335	293	4	10	10	182	107	4	8	12	267	270
0	0	6	79	766	8	8	8	302	362	6	10	10	75	49	6	8	12	192	178
0	2	6	75	45	1	9	4	47	426	8	10	10	104	105	8	12	122	189	
2	2	6	78	-752	1	3	5	539	521	1	11	10	76	78	0	10	12	157	161
4	4	6	678	677	3	7	9	51	527	1	11	11	48	60	2	10	12	140	135
4	4	6	173	107	1	5	9	557	527	3	3	11	49	48	4	10	12	142	147
2	6	6	599	576	3	5	9	461	464	1	5	11	125	127	6	10	12	121	114
C	6	6	74	60	5	5	9	447	459	3	5	11	114	109	9	12	12	159	162
2	6	6	465	-675	1	7	9	411	313	5	5	11	137	167	1	1	13	402	394
4	6	6	107	117	5	7	9	200	271	1	7	11	67	72	1	1	13	365	35
0	6	6	236	-241	5	7	9	234	287	3	7	11	71	65	3	3	13	373	370
1	1	7	231	214	7	7	9	187	187	7	7	11	93	100	2	10	16	179	226
3	3	7	174	147	1	9	9	302	263	7	7	11	71	73	3	5	13	295	293
3	3	7	11	92	3	9	9	315	322	1	9	11	156	152	5	5	13	262	271
1	5	7	320	320	5	9	9	295	307	3	7	11	128	138	1	7	13	236	232
3	5	7	23	234	7	9	9	214	216										

10. Zusammenfassung

In Weiterführung früherer Arbeiten wurden zunächst die Umsetzungen von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Alkaliiodiden bei Gegenwart von Hydraziniumhydrochlorid eingehend studiert. Die Reaktionen führen bei Verwendung von KI, RbI bzw. NH_4I zur Bildung von Pentaiodoplatinaten M_2PtI_5 , in deren Strukturen PtI_6 -Oktaeder gemäß $\infty \left[\text{PtI}_4\text{I}_{2/2} \right]$ über zwei gegenüberliegende Ecken zu Ketten verknüpft sind. Es war die Frage zu klären, ob bei den Pentaiodoplatinaten das verbrückende Iodatom ähnlich wie bei den sehr intensiv erforschten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{PtX}_3 \cdot 2\text{L} \cong \infty \left[\text{PtL}_2\text{X}_2\text{X}_{2/2} \right]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{Lewisbase}$, z.B. NH_3) unsymmetrisch zwischen den Platinatomen angeordnet ist, so daß quadratisch-planar umgebenes Pt(II) mit oktaedrisch koordiniertem Pt(IV) alterniert, oder ob "echte" Pt(III)-Komplexe mit Platinatomen in gleicher Umgebung vorliegen.

Beim $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $\text{Bb2}_1\text{m}$) ist eine unsymmetrische Iodbrücke vorhanden (Pt1-I3 279.5 pm, Pt2-I3 315.5 pm), d.h. innerhalb der Ketten können PtI_6 - und PtI_4 -Baueinheiten festgelegt werden (Abb. 10.1).

Bei den isotypen $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe Cmcm) sind die Platinatome zwar kristallogra-

phisch äquivalent; trotzdem handelt es sich um valenz-
gemischte Verbindungen, da das verknüpfende Iodatom eine
achtzählige Lage statistisch mit halbem Gewicht in der
Weise besetzt, daß sich innerhalb der Ketten quadratisch-
planare Pt(II)- und oktaedrische Pt(IV)-Baugruppen ab-
wechseln. Das verbrückende Iodatom sitzt also nicht auf
der Spiegelebene im Schwerpunkt zwischen zwei Platin-
atomen, sondern ist um ca. 26 pm in Richtung auf ein Pla-
tinatom verschoben (Abb. 10.2).

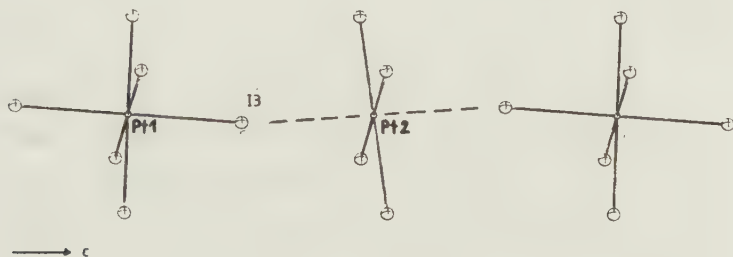


Abb. 10.1

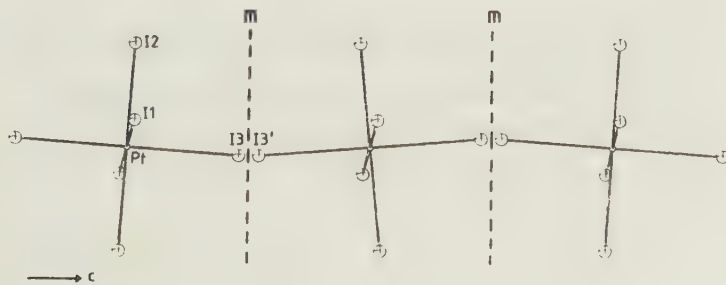


Abb. 10.2

Abb. 10.1:

Oktaederkette in der Struktur des $(\text{NH}_4)_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Längs c liegen abwechselnd PtI_6^- - und PtI_4^- -Baugruppen vor.

Abb. 10.2:

Oktaederkette bei $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Auch hier alternieren Pt(II) - und Pt(IV) -Baueinheiten, da das verknüpfende Iodatombesetzung statistisch eine achtzählige Lage mit halbem Gewicht besetzt, so daß von den beiden möglichen Iodpositionen I3 und I3' nur jeweils eine belegt ist.

Gemeinsam ist allen drei Pentaiodoplatinaten die relativ hohe Koordinationszahl neun der Gegenkationen, die von sechs Iodatomen trigonal-prismatisch umgeben sind. Zusätzlich liegen vor den drei Seitenflächen ein Iodatombesetzung und zwei Sauerstoffatome vom eingelagerten Kristallwasser.

Die großen Caesium- und die kleinen Lithium- und Natriumkationen bilden keine Pentaiodoplatinat. Statt dessen entstehen beim Umsetzen von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und LiI bzw. NaI die hydrazinhaltigen Verbindungen $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$.

Der strukturelle Aufbau des $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe Pnam) ist mit dem von $\text{K}_2\text{PtI}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vergleichbar. Auch hier belegt das eine unsymmetrische Brücke bildende Iodatome eine achtzählige Lage mit halbem Gewicht, so daß ebenfalls abwechselnd PtI_4^- - und PtI_6^- -Einheiten vorliegen. Parallel $[010]$ verlaufen Ketten aus Hydraziniumkationen und Wassermolekülen, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Wechselwirkung stehen.

Die Struktur des $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ (Raumgruppe Pmmn) besteht aus isolierten PtI_6^{2-} -Einheiten und hantelförmigen Hydraziniumkationen, wobei die Verwandtschaft mit dem K_2PtCl_6 -Typ unverkennbar ist. Die Verzerrung gegenüber der kubischen Anordnung kann ohne weiteres durch den Platzbedarf der N_2H_5^+ -Kationen erklärt werden. Das Stapeln der N-N-Hanteln in einer Richtung führt erwartungsgemäß dazu, daß eine Achse gestaucht, eine andere gedehnt wird.

Ein weiterer Teil der Arbeit wurde den Hexaiodoplatinaten M_2PtI_6 (M = Alkali) gewidmet. So wurde mit thermogravimetrischen Methoden das Abbauverhalten von $\text{Na}_2\text{PtI}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geklärt.

Große Probleme bereiteten die Versuche zur Verfeinerung und endgültigen Klärung der Struktur des bereits mehrfach strukturell untersuchten K_2PtI_6 . Diese Verbindung und das isotype Tl_2PtI_6 kristallisieren tetragonal, jedoch sind die zu erhaltenden Kristalle stets verzwillingt. Obwohl die vorläufige Verfeinerung unter Annahme der Lauesymmetrie $\frac{4}{m}$ bereits einen konventionellen R-Wert von 9 % liefert, war es nicht möglich, die endgültige Raumgruppe festzulegen. Aus den Reflexprofilen ergaben sich Hinweise, daß die Verbindung eventuell nicht tetragonal, sondern monoklin mit nahezu idealer tetragonaler Metrik kristallisiert.

Bei der Darstellung der gemischten Hexaiodoplatinate $M_x(NH_4)_{2-x}PtI_6$ ($M = K, Rb$) zeigte es sich, daß das größere Kation bevorzugt eingebaut wird. Während die Mischkristalle im System $(Rb, NH_4)_2PtI_6$ unabhängig vom Molverhältnis der Kationen stets kubisch im K_2PtCl_6 -Typ kristallisieren, tritt im System $(K, NH_4)_2PtI_6$ bei zu großem K-Gehalt ($K:NH_4 \geq 1:1$) eine Verzerrung der kubischen Anordnung auf; das Linienmuster des Pulverdiagramms dieser Phasen ist mit dem des reinen K_2PtI_6 identisch.

Im letzten Teil der Arbeit wurde nach optimalen Synthesebedingungen für Chalkogenidhalogenide der Platinmetalle, z.B. PdTeI und $\text{Pd}_3\text{Te}_2\text{I}_4$, gesucht. Besonders von PdTeI konnten größere Mengen gut kristallisiertes Material gewonnen werden, so daß an dieser interessanten Verbindung weitere Untersuchungen, z.B. Messungen des Magnetismus und der Leitfähigkeit, möglich waren. Aufgrund der aus den Versuchen zur Darstellung von PdTeI gewonnenen Erfahrungen gelang es, im System Pd-Se-I ein neues Chalkogenidhalogenid Pd_2SeI_3 kristallin zu erhalten. Bei der Übertragung der Darstellungsverfahren auf das System Pt-Te-I konnte ebenfalls eine neue Phase synthetisiert werden; jedoch fielen nur polykristalline Präparate an, deren Zusammensetzung nicht zu klären war.

11. Literaturverzeichnis

1. P. SCHERRER und P. STOLL,
Z. anorg. allg. Chem. 121, 319 (1922).
2. R. G. DIKINSON,
J. Amer. Chem. Soc. 44, 2404 (1922).
3. N. M. NIKOLAEVA und E. D. PASTUKHOVA,
Russ. J. Inorg. Chem. 12, 650 (1967).
4. B. CORAIN und A. J. POE,
J. Chem. Soc. (A) 1967, 1633.
5. N. M. NIKOLAEVA und E. D. PASTUKHOVA,
Russ. J. Inorg. Chem. 12, 794 (1967).
6. C. K. JØRGENSEN,
Acta Chem. Scand. 10, 518 (1956).
7. S. A. PENKETT und A. W. ADAMSON,
J. Amer. Chem. Soc. 87, 2514 (1965).
8. D. NAKAMURA, Y. KURITA, K. ITO und M. KUBO,
J. Amer. Chem. Soc. 82, 5783 (1960).
9. A. J. POE und M. S. VAIDYA,
J. Chem. Soc. (A) 1960, 187.
10. B. CORAIN und A. J. POE,
J. Chem. Soc. (A) 1967, 1318.
11. G. C. MROZEK,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
12. K. BRODERSEN, G. THIELE und H. G. SCHNERING,
Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).
13. M. DEGNER, B. HOLLE, J. KAMM, M. F. PILBROW,
G. THIELE, D. WAGNER, W. WEIGL und P. WODITSCH,
Transit. Met. Chem. 1, 41 (1975/76).

14. B. M. HOLLE,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968.
15. M. B. ROBIN und P. DAY,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 10, 348 (1967).
16. L. V. INTERRANTE, K. W. BROWALL und F. P. BUNDY,
Inorg. Chem. 13, 1158 (1974).
17. L. V. INTERRANTE und K. W. BROWALL,
Inorg. Chem. 13, 1162 (1974).
18. M. TEXTOR und H. R. STIEGER,
Z. anorg. allg. Chem. 423, 185 (1976).
19. R. J. H. CLARK und M. L. FRANKS,
J. Chem. Soc. Dalton 1977, 198.
20. F. BASOLO, P. H. WILKS, R. G. PEARSON und R. G. WILKINS,
J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 161 (1958).
21. A. A. GRINDBERG und F. M. FILINOV,
Bull. Acad. Sci. UdSSR 1937, 1245.
22. G. W. WATT und R. E. MCCARLEY,
J. Amer. Chem. Soc. 79, 4585 (1957).
23. K. D. BUSE, H. J. KELLER und D. NÖTHE,
Z. Naturforsch. 31b, 194 (1976).
24. R. L. RICH und H. TAUBE,
J. Amer. Chem. Soc. 76, 2608 (1954).
25. D. KAMMERER,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
26. F. THEVET, NGUYEN-HUY-DUNG, C. DAGRON und J. FLAHAUT,
J. Solid State Chem. 18, 175 (1976).
27. M. SERGENT, Ø. FISCHER und M. DECROUX,
J. Solid State Chem. 22, 87 (1977).
28. A. RABENAU und H. RAU,
Z. anorg. allg. Chem. 369, 295 (1969).

29. D. A. RICE,
Coord. Chem. Rev. 25, 199 (1978).
30. S. POHL,
Angew. Chem. 88, 162 (1976).
31. E. DÖNGES,
Z. anorg. allg. Chem. 265, 56 (1951).
32. W. HASSE-WESSEL,
Naturwissenschaften 60, 474 (1973).
33. A. RABENAU, H. RAU und G. ROSENSTEIN,
Naturwissenschaften 56, 137 (1969).
34. A. RABENAU, H. RAU und G. ROSENSTEIN,
Angew. Chem. 81, 148 (1969).
35. A. RABENAU, H. RAU und G. ROSENSTEIN,
Z. anorg. allg. Chem. 374, 43 (1970).
36. A. RABENAU, H. RAU und G. ROSENSTEIN,
J. Less-Common-Metals 21, 395 (1970).
37. A. RABENAU, H. RAU und G. ROSENSTEIN,
Mh. Chem. 102, 1425 (1971).
38. U. V. ALPEN, J. FENNER, B. PREDEL, A. RABENAU
und G. SCHLUCKEBIER,
Z. anorg. allg. Chem. 438, 5 (1978).
39. P. M. CARKNER und H. M. HAENDLER,
J. Solid State Chem. 18, 183 (1976).
40. J. FENNER und A. RABENAU,
Z. anorg. allg. Chem. 426, 7 (1976).
41. J. FENNER und H. SCHULZ,
Acta Cryst. B35, 307 (1979).
42. A. RABENAU und H. RAU,
Inorg. Synth. 14, 160 (1973).
43. S. S. BATSANOV, E. D. RUCHKIN und L. A. KHRIPIN,
Iz. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 2, 105 (1966).

44. M. KÖHLER-DEGNER,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
45. K. B. KRAUSKOPF,
Naturwissenschaften 48, 441 (1961).
46. K.-TH. WILKE,
Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1973.
47. H. RAU und A. RABENAU,
Mat. Res. Bul. 2, 609 (1967).
48. H. RAU und A. RABENAU,
Philips Techn. Rdsch. 30, 53 (1969/70).
49. G. BRAUER,
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962, S. 1368.
50. N. G. KLYUCHNIKOV und R. N. SAVEL'EVA,
C. A. 51, 10288 (1957).
51. G. B. KAUFMAN, D. O. COWAN, G. SLUSARCZUK und
S. KIRSCHNER,
Inorg. Synth. 7, 240 (1963).
52. K. K. SENGUPTA, P. K. SEN und S. SENGUPTA,
Inorg. Chem. 16, 1396 (1977).
53. K. SAGEL,
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,
Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 140.
54. L. PAULING,
Die Natur der Chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim 1964.
55. K. BRODERSEN, G. THIELE und B. HOLLE,
Z. anorg. allg. Chem. 369, 154 (1969).

56. G. THIELE, W. WEIGL und M. KÖHLER-DEGNER,
Naturwissenschaften 62, 297 (1975).
57. G. GEISELER und H. SEIDEL,
Die Wasserstoffbrückenbindung,
Vieweg Verlag, Braunschweig 1977.
58. A. F. WELLS,
Structural Inorganic Chemistry,
Clarendon Press, Oxford 1975, S. 304.
59. R. LIMINGA und J. O. LUNDGREN,
Acta Chem. Scand. 19, 1612 (1965).
60. R. LIMINGA,
Acta Chem. Scand. 19, 1629 (1965).
61. I. NITTA, K. SAKURAI und Y. TOMIIE,
Acta Cryst. 4, 289 (1951).
62. B. KOJIC-PRODIC und S. SCAVNICAR,
Acta Cryst. 28, 2028 (1972).
63. I. D. BROWN,
Can. J. Chem. 42, 2758 (1964).
64. S. SYOYAMA, K. OSAKI und S. KUSANAGI,
Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 181 (1972).
65. H. BOYSEN,
Acta Cryst. 34, 1412 (1978).
66. D. WAGNER,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
67. H. TOPSOE,
Overs. Danske Selsk. Forh. 1869, 85.
68. H. D. B. JENKINS und K. F. PRATT,
Prog. Solid State Chem. 12, 125 (1979).

69. H. WIRKNER,
Zulassungsarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
70. E. MÜLLER und R. BENNEWITZ,
Z. anorg. allg. Chem. 179, 113 (1929).
71. W. SCHÖNIGER,
Microchim. Acta 1955, 123.
72. L. J. VAN DER PAUW,
Philips Res. Rep. 13, 1 (1958).
73. L. G. GOUY,
Compt. rend. 109, 935 (1889).
74. G. ZOUBEK,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg.
75. S. GELLER,
Acta Cryst. 15, 713 (1962).
76. W. WEIGL,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
77. H. G. McADIE,
Anal. Chem. 39, 543 (1967).
78. G. SWANSON,
National Bureau of Standards, Circ. 539, Vol. V (1955).
79. M. J. BUERGER,
X-Ray Crystallography,
J. Wiley & Sons Inc., New York 1958.
80. G. H. STOUT und L. H. JENSEN,
X-Ray Structure Determination,
Mc Millan Company, New York 1968.
81. Benutzerinformation Nr. 1
des Regionalen Rechenzentrums Erlangen, Juli 1976.

82. Benutzerinformation Nr. 8
des Regionalen Rechenzentrums Erlangen, April 1977.
83. O. LINDQVIST und F. WENGELIN,
Ark. Kemi 28, 179 (1967).
84. K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE,
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977).
85. J. HORNSTRA und B. STUBBE,
Processing of paper tape output of single-crystal
diffractometer PW 1100,
Philips, N. V., Eindhoven 1972.
86. C. K. JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge National
Laboratory 3794,
Oak Ridge, Juni 1965.

LEBENS LAUF

Kurt Josef Georg Wittmann,
geboren am 4.1.1948 in Amberg,
Sohn des Hauptfeldwebels Franz Wittmann und seiner
Ehefrau Gisela Wittmann, geb. Busl,
verheiratet seit 16.8.1974 mit Erika Wittmann,
geb. Hartmann.

Schulbildung:

1954 - 1959	Volksschule Amberg
1959 - 1968	Erasmus-Gymnasium Amberg
23. 7. 1968	Reifezeugnis

Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg:

WS 1968/ 69	Fachrichtung Chemie
12. 7. 1972	Diplom-Chemiker-Vorexamen
28. 7. 1975	Diplom-Chemiker-Hauptexamen
25. 3. 1976	Diplomarbeit

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg:

1. 10. 1975 -	
30.11. 1977	studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft
ab 1.12.1977	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten

